

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques ROUSSEAU

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences physique

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME
DE L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE CATALYSÉE
PAR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE GAMMA

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 22 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE.....	<i>Président</i>
A. LAFORGUE ...	} <i>Examineurs</i>
B. IMELIK	
M. MATHIEU	

LYON

1965

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques ROUSSEAU

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences physique

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MÉCANISME
DE L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE CATALYSÉE
PAR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE GAMMA

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 22 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE	<i>Président</i>
A. LAFORGUE	} <i>Examineurs</i>
B. IMELIK	
M. MATHIEU	



LYON

1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOLDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. SARAZIN	Physique nucléaire
PRETTE	Chimie industrielle	BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
COURTY	Chimie-Physique	PERES	Physiologie
KUHNER	Botanique	MESNARD	Electronique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	GRANDMONTAGNE	Physique
PARIS	Chimie minérale	BOUTILLIER	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
JANIN	Physique générale	TEICHNER	Chimie industrielle
FLANDRIN	Géologie appliquée	PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
BERNARD	Physique industrielle	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Astronomie	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
NIGON	Zoologie expérimentale	PHILBERT	Physique nucléaire
GAUTHIER Henri	Géologie générale	COHEN-ADAD	Chimie
WAUTIER	Zoologie	DAVID Louis	Géologie générale
CHOPIN	Chimie biologique	CHANEL	Psychophysiologie
CUEILLERON	Chimie	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	GAUTHIER Jean	Chimie
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée	GAUME	Physique expérimentale
DEPRAZ	Physique nucléaire		

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mlle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Correspondant de l'Académie des Sciences

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant.

A Monsieur B. IMELIK

Directeur de Recherche au Centre National
de la Recherche Scientifique

En témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

A Monsieur M.V. MATHIEU

Maitre de Recherche au Centre National
de la Recherche Scientifique

En témoignage de ma profonde gratitude.

A ma mère

A ma femme

En témoignage de mon affection.

AVANT-PROPOS

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et pour l'appui constant que nous avons trouvé auprès de lui.

Nous sommes heureux d'exprimer notre très sincère reconnaissance à Monsieur IMELIK, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'aide efficace qu'il nous a toujours apportée. Il ne nous a ménagé ni conseils, ni suggestions et nous a judicieusement guidé dans nos travaux.

Que Monsieur MATHIEU, Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, trouve ici l'expression de notre vive gratitude pour la part importante qu'il a prise dans ce travail en critiquant et en discutant nos résultats et nos interprétations.

La collaboration entre les différents Services de l'Institut de Recherches sur la Catalyse nous a été précieuse. A cet égard, nous nous devons de remercier plus particulièrement Madame IMELIK, chef du Service de Microscopie Electronique, Monsieur URBAIN, chef du Service d'Analyse, Monsieur GALLEZOT, Monsieur VERON et le personnel des Services Techniques.

Nous remercions Monsieur le Professeur LAFORGUE pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique, auquel nous témoignons notre très vive gratitude en la personne de son Directeur Général, Monsieur JACQUINOT, et de Monsieur le Professeur NICLAUSE, notre parrain de recherche.

L'aide de Madame DECHATRE dans la réalisation de nombreux travaux nous a été précieuse. Qu'elle trouve ici l'expression de nos remerciements.

Il nous est agréable, enfin, de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire pour le climat d'amicale sympathie qu'ils ont su créer et pour la collaboration dont beaucoup nous ont fait bénéficier.

SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	9
 <u>CHAPITRE I</u>	
A - <u>Méthodes expérimentales</u>	11
I - Techniques d'étude de la masse de contact	11
II - Appareillage d'étude de la chimisorption des gaz	12
III - Réacteur catalytique	13
B - <u>Matières premières</u>	13
I - Réactifs gazeux	13
II - Bioxyde de manganèse <u>gamma</u>	14
 <u>CHAPITRE II</u> - Etude de quelques propriétés physicochimiques d'un bioxyde de manganèse de type <u>gamma</u>	15
I - Texture	15
II - Structure	16
III - Composition chimique	19
IV - Etude thermogravimétrique de la décomposition du solide	22
V - Semi-conductivité	23
VI - Conclusions	26
 <u>CHAPITRE III</u> - L'adsorption des gaz purs : CO ₂ , O ₂ , CO	29
I - Conditions d'étude	29
II - Adsorption du gaz carbonique	29
III - Chimisorption de l'oxygène	30
IV - Action de l'oxyde de carbone	32
V - Conclusions	42
 <u>CHAPITRE IV</u> - Etude des interactions des individualités adsorbées à la surface du bioxyde de manganèse <u>gamma</u>	45
I - Etude de la séquence O ₂ - CO ₂ - CO	47
II - Etude de la séquence CO - O ₂ - CO	48
III - Etude de la chimisorption des réactifs en présence de CO ₂	55
IV - Conclusions	56
 <u>CHAPITRE V</u> - Etude cinétique de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone au contact du bioxyde de manganèse <u>gamma</u>	59
I - Généralités sur l'étude expérimentale	59
II - Caractéristiques de la réaction catalytique	60
III - Désactivation et régénération de la masse de contact	65
IV - Conclusions	67
 <u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	69
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	71

INTRODUCTION

L'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone sur les oxydes des métaux de transition a suscité de nombreux travaux ^(1, 2, 3). Toutefois, on a fort peu étudié le bioxyde de manganèse, qui est connu cependant comme un composé très actif dans cette oxydation ⁽⁴⁾ et était le principal constituant de l'hopcalite, utilisée autrefois dans les masques à gaz de protection contre CO. Les récentes mises au point de bioxydes de manganèse de grande activité dépolarisante et catalytique ⁽⁵⁾ nous ont incité à examiner à nouveau l'oxydation de CO en présence de ces solides. Nous avons pensé que les aptitudes catalytiques très développées des nouvelles formes de bioxyde obtenues par synthèse permettraient de mieux comprendre le mécanisme de la réaction.

Les travaux sur la combustion de CO au contact des oxydes des métaux de transition ont mis en évidence deux groupes principaux de mécanismes ^(1, 2, 3).

- A basse température, l'oxygène et l'oxyde de carbone se chimisorbent. La réaction s'effectue en phase adsorbée sans que la surface du solide soit attaquée chimiquement par le mélange réactionnel. Le passage intermédiaire par un complexe carbonaté, souvent mentionné, correspond à une énergie d'activation particulièrement faible.

- A température plus élevée, l'oxyde de carbone a tendance à réagir avec l'oxygène du solide pour former CO₂. Le catalyseur se réduit, puis se réoxyde en présence d'oxygène. Le mécanisme de la réaction s'appuie sur le cycle d'oxydoréduction de la surface du solide.

En règle générale, à basse température, l'énergie d'activation est inférieure à 10 kcal, tandis qu'elle varie de 12 à 20 pour les mécanismes par oxydoréduction.

Dans le cas de l'oxydation de CO au contact du bioxyde de manganèse, les deux types de mécanismes cités ont été proposés ^(6, 7), mais les chercheurs n'ont pas retenu l'éventualité d'un changement de mécanisme quand varie la température. Les deux types de processus réactionnels sont parfois envisagés dans les mêmes conditions de température ^(8, 9). Par ailleurs, la diversité des variétés naturelles ou synthétiques de bioxyde de manganèse et les différences de traitement des masses de contact rendent très difficile la comparaison des résultats connus. Dans tous les

cas il aurait été souhaitable que l'état physicochimique du solide ait été défini avec soin. Or cet aspect de l'étude de l'activité d'un catalyseur semble avoir été souvent négligé.

Dans l'étude des propriétés catalytiques d'un bioxyde de manganèse γ , étude que résume le présent mémoire, nous nous sommes efforcés de préciser l'influence de la température et de l'état de la masse de contact sur le mécanisme de l'oxydation de CO.

- Le premier chapitre est consacré aux méthodes expérimentales mises en oeuvre, aux réactifs gazeux et à l'élaboration de la masse de contact.

- L'étude des propriétés physicochimiques du solide catalytique (texture, structure, composition chimique, semi-conductivité) fait l'objet du deuxième chapitre.

- Dans le troisième chapitre nous examinerons l'adsorption des différents gaz de la réaction : CO_2 , O_2 et CO.

- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des processus d'interface résultant de l'adsorption des réactifs selon des séquences convenablement choisies.

- La réaction catalytique fait l'objet du cinquième chapitre. Nous déterminerons alors les caractères cinétiques de la réaction : énergie d'activation, ordres partiels etc...

CHAPITRE I

A/ METHODES EXPERIMENTALES

Les méthodes expérimentales utilisées ont pour but de déterminer la morphologie et la composition du bioxyde de manganèse, ainsi que les propriétés de ce solide pouvant éventuellement être reliées à l'activité catalytique.

I - Techniques d'étude de la masse de contact

1) Morphologie de la masse de contact

Elle a été examinée par les méthodes classiques d'étude :

- microscopie électronique pour la description de l'habitus,
- méthode B.E.T. ⁽¹⁰⁾ pour la détermination de la surface spécifique des échantillons,
- méthode de PIERCE ⁽¹¹⁾, modifiée par IMELIK et FRANCOIS ROSETTI ⁽¹²⁾ en utilisant l'équation de la couche multimoléculaire de HALSEY ⁽¹³⁾, pour l'étude de la porosité,
- diffraction de rayons X (procédé de DEBYE et SCHERRER - raie $K\alpha$ du fer) et diffraction d'électrons pour la connaissance de la structure.

2) Composition de la masse de contact

a) Dosage de l'oxygène actif et du manganèse dans les bioxydes

Il est effectué selon la méthode préconisée par GATTOW ⁽¹⁴⁾. Sur un même essai, on détermine l'oxygène actif (oxygène en excès par rapport à la formule théorique MnO) par iodométrie, puis le manganèse par complexométrie avec l'E.D.T.A. (éthylène diamine tétracétate).

La détermination de l'oxygène actif n'est correcte que si le composé ne contient pas d'individualités chimiques autres que l'oxygène actif pouvant oxyder I^- en I^0 ⁽¹⁵⁾. De même, la titration du manganèse par l'E.D.T.A. peut conduire à des résul-

tats erronés si le bioxyde de manganèse contient des impuretés métalliques qui réagissent avec l'E.D.T.A. ⁽¹⁵⁾.

b) Analyse des gaz émis lors de la décomposition thermique du solide

Les gaz libérés au cours de la décomposition thermique du solide sont recueillis dans une microburette, selon la technique préconisée par PUDDINGTON ⁽¹⁶⁾, puis analysés par chromatographie en phase gazeuse ⁽¹⁷⁾ et par spectrographie de masse.

3) Etude gravimétrique

Elle a permis l'examen de la décomposition thermique du solide, effectuée, selon les cas, à l'aide d'une balance Chévenard, d'une balance Sartorius (type Elektrono Vacuum n° 1) ou d'une balance de McBain.

4) Etude des propriétés semi-conductrices

Nous avons utilisé une cellule de conductivité de poudres, dérivée de celle de CHAPMAN, GRIFFITH et MARSH ⁽¹⁸⁾, mise au point par ARGHIROPOULOS ⁽¹⁹⁾.

Les mesures de résistance ont été faites à l'aide du multimesureur électronique E.R.I.C. Lemouzy qui couvre une gamme de résistances de 10^2 à $10^{12} \Omega$.

L'utilisation d'un spectromètre de résonance paramagnétique électronique (type Varian V 4 500) a permis la recherche des états de valence du métal dans les échantillons de bioxyde de manganèse dilués dans divers solides pulvérisés diamagnétiques.

II - Appareillage d'étude de la chimisorption des gaz : CO₂, CO, O₂

1) Mesures de conductivité et mesures gravimétriques

L'appareillage, analogue à celui décrit par RUE ⁽²⁰⁾, comprend :

- des dispositifs classiques d'obtention du vide, de mesure des pressions, de stockage et d'introduction des gaz,
- une microbalance de type McBain,
- une cellule de conductivité.

Deux échantillons de bioxyde de manganèse, disposés respectivement dans la balance et la cellule de conductivité, sont traités de façon analogue. On mesure simultanément, après introduction d'un gaz, les variations de masse et les changements de résistance des échantillons dans les mêmes conditions de température et de pression.

2) Dispositif particulier pour l'étude de l'action de l'oxyde de carbone

L'adsorption de CO sur le bioxyde de manganèse γ conduit à la formation de CO₂ qui s'élimine de la surface si l'enceinte réactionnelle est munie d'un piège à azote liquide. L'appareillage schématisé sur la figure 1 a été mis en oeuvre pour déter-

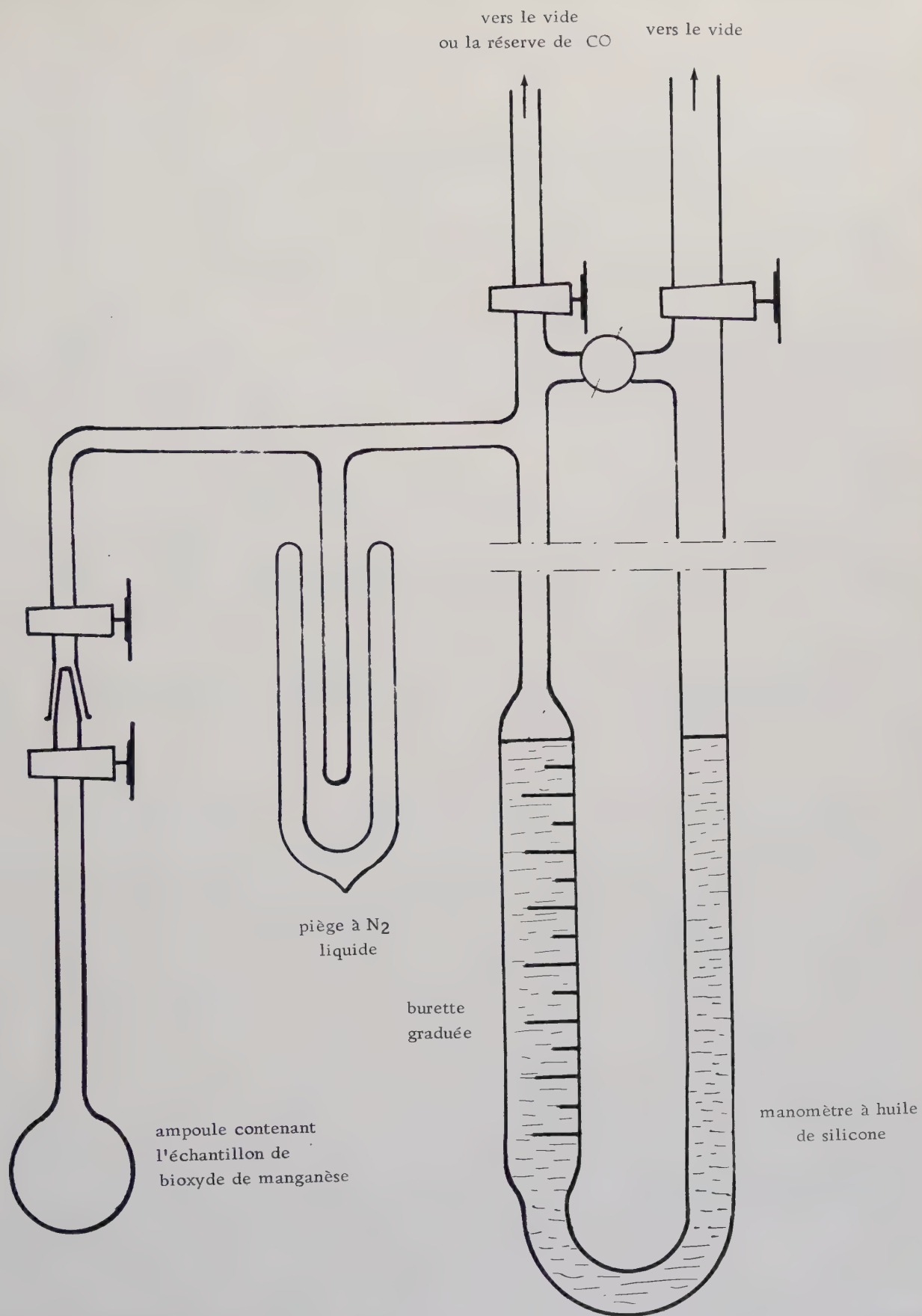


Figure -1 : Dispositif complémentaire pour l'analyse volumétrique de l'action de CO sur le bioxyde de manganèse.

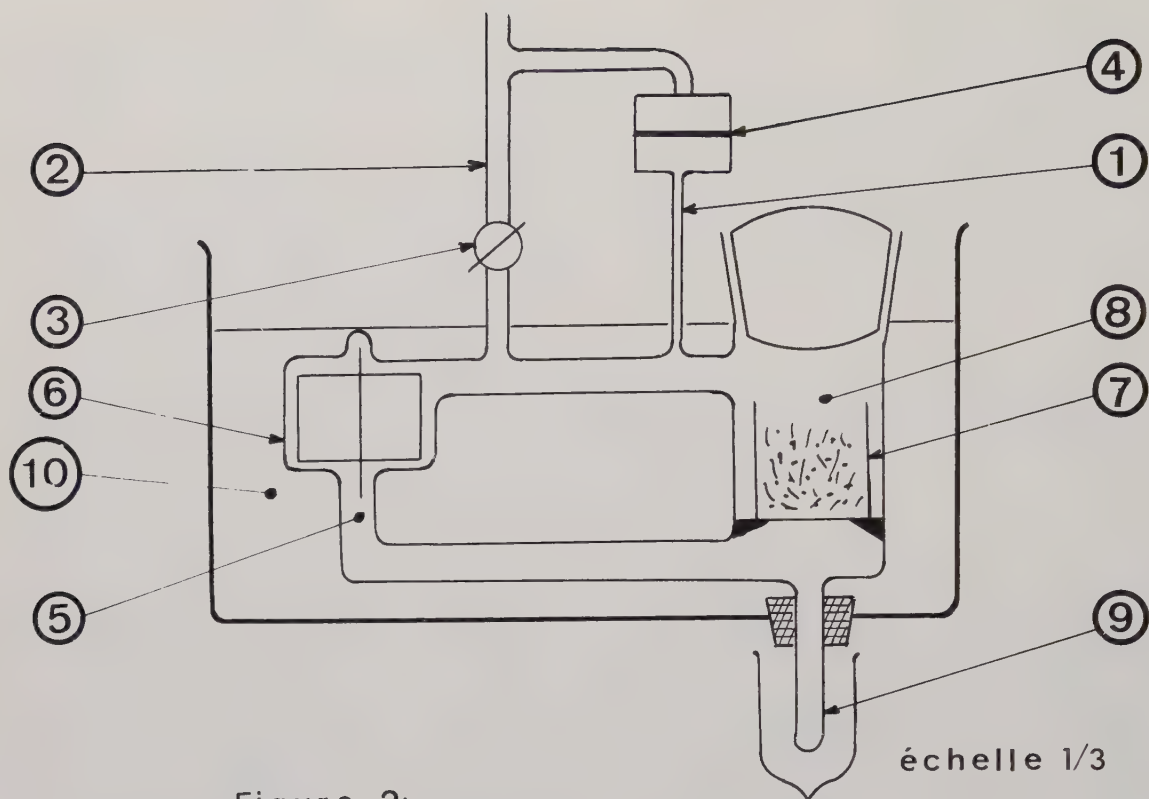


Figure -2:

Schéma du réacteur catalytique

- ① Tube semicapillaire de liaison entre le réacteur et la chambre aval de la capsule manométrique.
- ② Tube relié aux systèmes d'obtention du vide et d'introduction du mélange gazeux.
- ③ Robinet d'isolement du réacteur catalytique.
- ④ Capsule manométrique différentielle.
- ⑤ Circuit réactionnel circulaire.
- ⑥ Agitateur rotatif à palettes entraîné magnétiquement.
- ⑦ Cylindre support du catalyseur muni d'un fond à croisillon.
- ⑧ MnO_2 dispersé en poudre sur de la laine de verre.
- ⑨ Doigt froid où l'on piège le gaz carbonique.
- ⑩ Bain d'huile thermorégularisé.

miner les quantités de CO disparu et de CO₂ formé, lorsque l'oxyde de carbone est mis au contact du solide. La comparaison de ces quantités s'est avérée nécessaire pour préciser le mécanisme réactionnel.

III - Réacteur catalytique

1) Principe

L'étude cinétique de la réaction catalytique d'oxydation de CO a été conduite en "discontinu", dans un réacteur à volume constant. Elle a été suivie par enregistrement des variations de pression, à l'aide d'une capsule manométrique différentielle.

2) Description

L'appareillage comprend trois parties :

- a - Les dispositifs classiques d'obtention du vide, de mesure des pressions et de stockage des gaz ;
- b - le réacteur catalytique dont le schéma est représenté sur la figure 2 ;
- c - le système de mesure et d'enregistrement des variations de pression.

Il est constitué d'une capsule manométrique différentielle (A. C. B. type 262 H), associée à un amplificateur démodulateur (A. C. B. 598 D - 534 D). Ce système fournit une différence de potentiel proportionnelle à la différence de pression. La sensibilité est de $5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Nous nous sommes assurés de la fidélité de l'appareillage.

3) Mode opératoire

Nous avons étudié la réaction catalytique entre 25 et 150° C. Le traitement préalable sous vide du solide et la réaction d'oxydation de CO sont généralement effectués à la même température. Le mélange réactionnel est introduit simultanément, dans un manomètre à huile déterminant la pression initiale, dans le compartiment amont de la capsule manométrique et dans le réacteur relié au compartiment aval. Nous avons pris soin d'envoyer les différents mélanges gazeux à la même pression initiale de 40 mm Hg sur une même quantité de catalyseur : 100 mg.

B/ MATIERES PREMIERES

I - Réactifs gazeux

Les gaz utilisés ont été fournis par la société l'AIR LIQUIDE en bouteilles métalliques d'un litre sous une pression de 100 atm.. Nous avons vérifié au spectrographe de masse les degrés de pureté annoncés par le fournisseur :

O₂ : 99,98 % - CO : 99,50 % - CO₂ : 99,99 %.

II - Bioxyde de manganèse gamma

Parmi les nombreuses variétés connues de bioxyde de manganèse (5, 21, 22), la forme γ semble présenter les meilleures aptitudes dépolarisantes et catalytiques. C'est pourquoi nous avons choisi un échantillon de bioxyde de cette variété pour étudier le mécanisme de l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone. Nous avons adopté une méthode de préparation de GLEMSER et collaborateurs (23) qui conduit à des bioxydes γ de texture poreuse très développée. A une solution acide de nitrate manganeux chauffée à 60° C, on ajoute une solution froide de permanganate de potassium. Le précipité brun foncé qui apparaît est lavé par décantation, puis séché à l'étuve à 60° C. Nous avons contrôlé que la température de précipitation est sans influence sur la texture du solide.

CHAPITRE II

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES D'UN BIOXYDE DE MANGANESE DE TYPE GAMMA

Les diverses méthodes de préparation des variétés γ (24-29) conduisent à des composés dont la structure s'apparente à celle de la ramsdellite. Mais la composition chimique et la texture des échantillons peuvent varier considérablement. Dans chaque cas il est donc nécessaire de décrire avec précision l'état et les propriétés physico-chimiques du solide catalytique obtenu.

L'étude de la chimisorption des réactifs et de la réaction catalytique s'effectue avec une masse de contact préalablement traitée sous vide à différentes températures convenablement choisies. Nous avons donc recherché plus particulièrement les modifications texturales et structurales, analysé les pertes gravimétriques et examiné la semi-conductivité du bioxyde dans les conditions de son traitement préliminaire sous vide.

I - Texture

La forme γ initiale se présente en agrégats de minces plaquettes allongées d'épaisseur inférieure à 40 Å (figure 3).

Au terme de chaque traitement thermique, nous avons déterminé les valeurs des principaux paramètres texturaux qui sont rassemblés sur le tableau I.

TABLEAU I

Evolution des paramètres texturaux en fonction
de la température du traitement sous vide du bioxyde de manganèse

Température de traitement ($^{\circ}\text{C}$)	25	60	100	140	180	220	260	300	340
Temps de traitement (h)	200	200	200	200	200	200	200	100	100
Surface spécifique (m^2/g)	262	253	254	266	256	253	203	135	45
Volume des pores (ml/g)	0,31	0,31	0,32	0,33	0,33	0,33	0,32	0,24	
Rayon des pores le plus fréquent ($\text{\AA}$)	22	21	21	21	21	21	20	20	
Type d'isotherme	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	II

Tant que la température du traitement sous vide du bioxyde reste inférieure à 220°C , la texture ne subit aucune modification sensible. Au-dessus de cette température, l'isotherme d'adsorption d'azote se modifie, la surface du cycle d'hystérésis décroît progressivement mais la courbe de répartition des rayons de pores ne change pas. Le traitement thermique provoque donc la disparition des pores de $20\text{ \AA}$ sans formation de pores de plus grand rayon. Cette dégradation texturale du solide s'accroît lorsque la température s'élève et s'accompagne d'une diminution très sensible de la surface spécifique à partir de 300°C .

II - Structure

1) Etat initial du solide

Le diagramme (n° 1, figure 4) de diffraction de rayons X de la forme considérée ici, présente les équidistances habituelles de ce type de bioxyde :

$$3,95 ; 2,42 ; 2,11 ; 1,63 \text{ et } 1,39 \text{ \AA} .$$

Les quatre dernières valeurs correspondent aux équidistances principales communes aux deux variétés naturelles de bioxyde de manganèse, pyrolusite⁽³⁰⁾ et ramsdellite⁽³⁰⁾ (tableau II). C'est pourquoi les formes γ sont souvent considérées^(30, 31, 32) comme des intermédiaires entre les deux variétés naturelles. Nous avons pensé que la parenté de la pyrolusite, de la ramsdellite et des formes γ



Figure - 3 : Micrographie électronique de la forme γ MnO_2 - Grossissement 100 000 .

TABLEAU II

Principales équidistances en Å des divers composés du manganèse
que l'on peut rencontrer dans la variété γ MnO_2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4,10										4,15	
	3,23	3,23	3,95	3,93	3,96		3,96	3,95	3,75	3,08	3,08
									2,80	2,76	2,76
									2,56	2,48	2,48
2,436	2,436	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44	2,44		2,33	
2,143	2,143	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14			
1,656	1,656	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,72		
1,429	1,429										1,54
		1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39			
1,357	1,377										

1 - ramsdellite : Byström (30)

2 - pyrolusite : Byström (30)

3 - γ MnO_2 : Golovato-Mac Murdie (33)

4 - γ MnO_2 : Bystrom (30)

5 - γ MnO_2 : Wolf (32)

6 - γ MnO_2 : étudié

7 - γ MnO_2 : Glemser (5)

8 - γ' MnO_2 : Glemser (5)

9 - γ'' MnO_2 : Glemser (5)

10 - γ MnOOH : Feitknecht (34)*

11 - Mn_5O_8 : Feitknecht (35)*

12 - γ Mn_2O_3 ou α Mn_3O_4

* Nous avons calculé approximativement les équidistances de Mn_5O_8 et de γ MnOOH à partir des clichés présentés par Feitknecht et collaborateurs. L'oxyde Mn_5O_8 obtenu par oxydation de Mn_3O_4 présente de nombreuses raies de Mn_3O_4 dont l'oxydation serait incomplète.

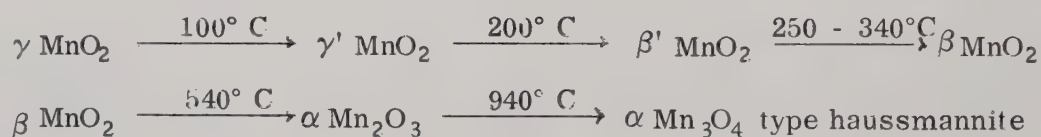
correspondrait plutôt à la présence de l'octaèdre MnO_6 dans les réseaux respectifs des trois variétés. La comparaison des facteurs de structure des différents plans réticulaires donnant naissance aux équidistances communes confirmerait ce point de vue.

L'équidistance $3,95 \text{ \AA}$ n'a pas encore reçu d'interprétation définitive. Son existence ne serait même pas indispensable pour caractériser une forme γ (5). Selon WOLF (32), elle serait liée à la présence d'enchaînements à motif pyrolusite dans la structure de la ramsdellite. Elle pourrait être attribuée à des phases solides autres que MnO_2 (36), telles que MnOOH (34) ou Mn_5O_8 (35) (tableau II). Pour GLEMSER et collaborateurs (5), elle témoignerait de la cristallinité imparfaite des formes γ .

Nous avons vu que le composé se présentait en minces plaquettes de $40 \text{ \AA}$ d'épaisseur. D'après la direction de croissance des chaînes d'octaèdres MnO_6 (32), il ne peut y avoir plus de quatre à huit couches de chaînons à motif pyrolusite (30) ou ramsdellite (30) dans l'épaisseur de ces plaquettes. Cette particularité du solide est certainement une des principales causes de son imperfection cristalline.

2) Evolution structurale durant le chauffage à l'air en montée linéaire de température de $2,5^\circ/\text{mn}$.

Nous avons observé que le solide suivait l'évolution structurale habituelle des formes γ (5, 22, 37, 38,).



Dans la filiation précédente, on remarque la présence de $\beta \text{ MnO}_2$ au-dessus de 350° C . La formation de ce bioxyde stoechiométrique, à partir des formes γ déficitaires en oxygène, montre que le chauffage à l'air permet l'oxydation du produit. Il est maintenant admis que cette oxydation s'effectue par chimisorption et migration des atomes d'oxygène. Selon les conclusions récentes de GLEMSER (5, 38) et d'ENI KEEV (39), la mobilité de l'oxygène du réseau peut s'observer dès 100° C . Il importe donc de sécher les échantillons en dessous de cette limite pour ne pas altérer la composition et la structure initiales du produit.

3) Evolution structurale durant le chauffage sous vide en montée infiniment lente de température.

Lorsque le chauffage des formes γ est effectué sous vide, $\beta \text{ MnO}_2$ stoechiométrique ne peut se former. Selon MOORE, ELLIS et SELWOOD (40), la dégradation du composé s'effectuerait par l'intermédiaire de $\gamma \text{ Mn}_2\text{O}_3$ qui est isostructural de $\alpha \text{ Mn}_3\text{O}_4$.

Entre 100 et 200° C , on remarque la disparition progressive de la raie corres-

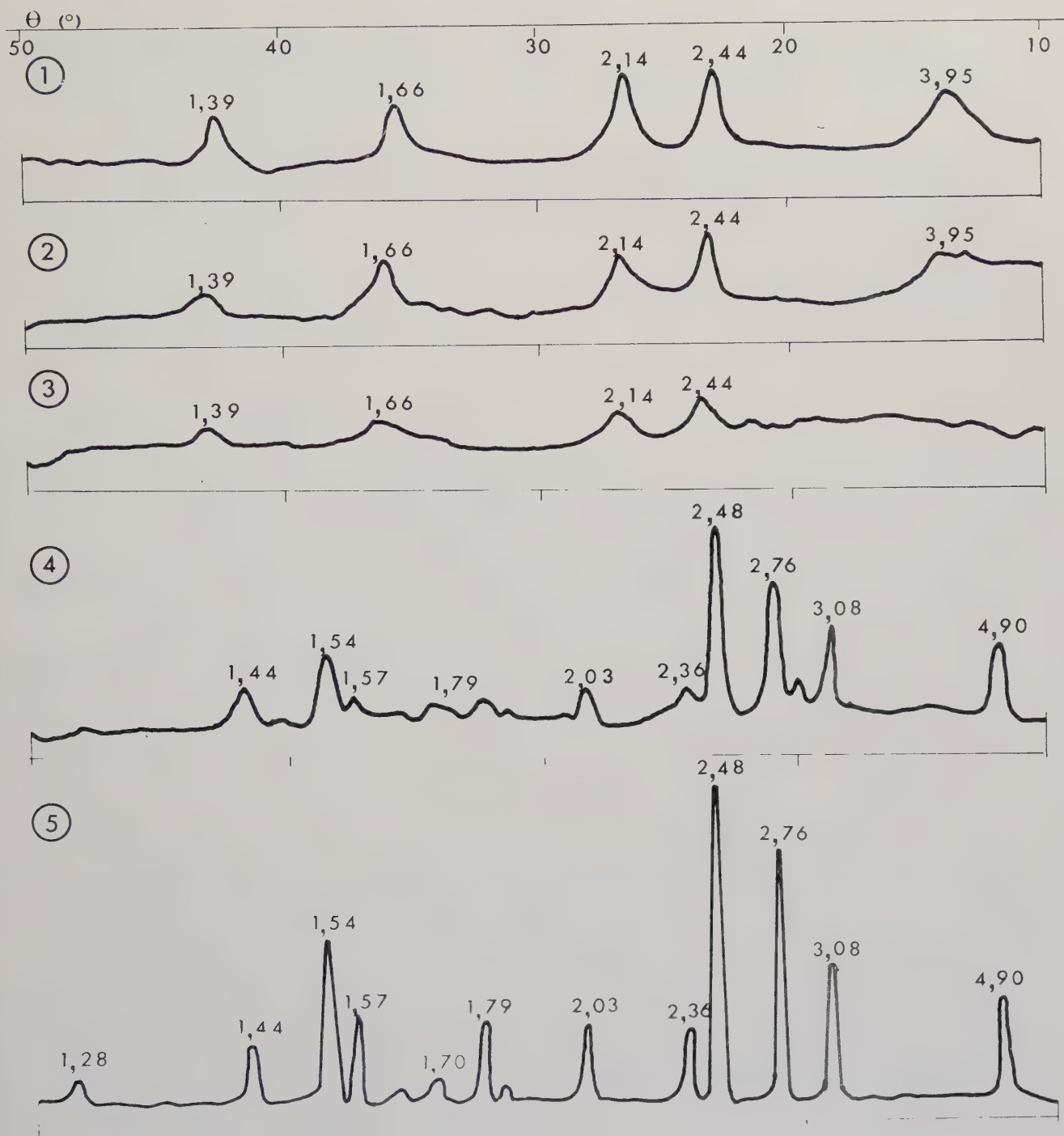


Figure - 4 Diagrammes de diffraction de rayon X des divers oxydes de manganèse considérés (raie K α du fer).

- ①: solide initial : γ MnO_2
- ②: solide traité sous vide à 140°C : γ MnO_2
- ③: solide traité sous vide à 200°C ou à 350°C pendant 100h : γ MnO_2
- ④: solide chauffé sous vide à 350°C pendant 250 h : γ Mn_2O_3
- ⑤: solide chauffé à l'air à 1000°C : α Mn_3O_4 type haussmannite

pendant à l'équidistance $3,95 \text{ \AA}$ et un élargissement des autres raies communes à la pyrolusite, à la ramsdellite et aux formes γ (diagrammes n° 2 et 3 figure 4). Cette évolution suggère une désorganisation du réseau cristallin du composé où subsisterait l'unité octaédrique MnO_6 .

Lorsque la température du traitement sous vide devient supérieure à 220°C , il se produit un début de frittage du solide. La surface spécifique des échantillons diminue (tableau I).

C'est seulement au-dessus de 300°C que se forme $\gamma \text{ Mn}_2\text{O}_3$. Le diagramme de diffraction X (n° 4 figure 4) du produit traité à 350°C pendant 250 h permet de reconnaître l'oxyde inférieur $\gamma \text{ Mn}_2\text{O}_3$.

III - Composition chimique

1) Détermination du rapport manganèse/oxygène

Le rapport manganèse/oxygène dans le bioxyde étudié a été déterminé par la méthode de dosage préconisée par GATTOW⁽¹⁴⁾. La formule du composé est $\text{MnO}_{1,82}$ mais ce résultat doit être reconsidéré en tenant compte des impuretés du composé.

Le dosage du manganèse par l'E.D.T.A. apparaît assez sûr. En effet on ne peut déceler par spectroscopie d'émission que de très faibles traces de cations métalliques apportées par les produits de départ : nitrate manganeux, permanganate de potassium, acide nitrique et eau distillée. Même l'ion potassium, que l'on rencontre fréquemment dans de nombreux bioxydes et qui est présent dans la solution mère, s'introduit peu dans la forme γ étudiée. Le taux de l'ion K^+ est voisin de 70 ppm d'après les mesures de spectrographie d'émission et le dosage par activation.

Par contre, dans la détermination de l'oxygène actif par iodométrie, la présence d'ions NO_3^- qui ne s'éliminent pas par lavage lors de la préparation du bioxyde, introduit une cause systématique d'erreur. L'azote contenu dans le bioxyde peut être dosé par la méthode DEWARDA. En admettant que cet élément soit sous forme de nitrate, il y aurait 13,1 mg/g d'ions NO_3^- dans le composé. La masse d'oxygène correspondant à la réduction de ce nitrate en nitrite est de 3,4 mg. Mais, comme la réduction des nitrates par l'iodure de potassium n'est pas une réaction quantitative, nous ne pouvons pas connaître avec précision la fraction d'oxygène du nitrate se comportant comme "oxygène actif". Il en résulte une imprécision sur la formule du composé qui doit être comprise entre $\text{MnO}_{1,80}$ et $\text{MnO}_{1,82}$.

La somme des masses de manganèse, d'oxygène et de nitrate dosés chimiquement est toujours inférieure à la masse de l'échantillon analysé. La différence provient des impuretés superficielles qui se sont fixées sur la forme γ lors de sa préparation, son séchage et sa conservation.

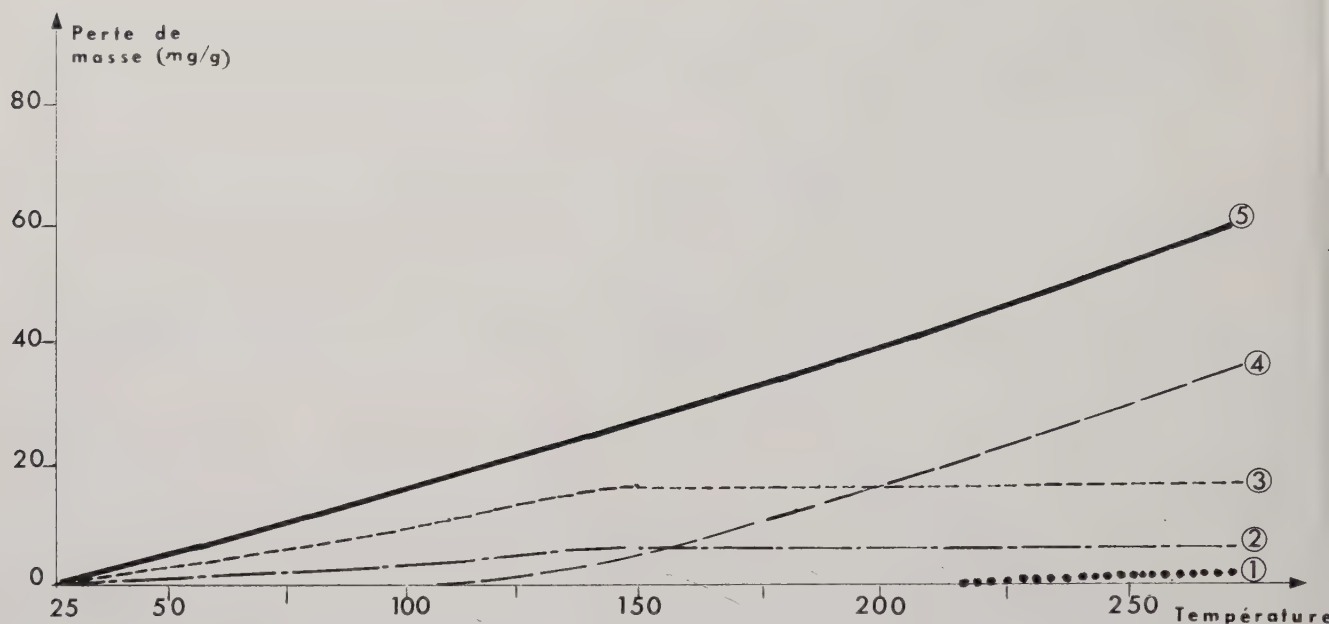


Figure – 5 : Analyse de la décomposition thermique en montée lente de température

- 1) - Perte de masse due à la décomposition des ions nitrate
- 2) - Perte de masse due au départ de gaz carbonique
- 3) - Perte de masse due au départ d'eau
- 4) - Perte de masse due au départ d'oxygène
- 5) - Perte de masse totale

TABLEAU III

Analyse des pertes de masse par décomposition thermique

Température (° C)	Perte en oxygène (%)	Teneur en CO ₂ (%)	Teneur en H ₂ O (%)	Teneur en nitrate (%)	Perte totale (%)
25	0	0,570	1,665	1,3	0
60	0	0,305	1,220	1,3	0,71
100	0,02	0,145	0,560	"	1,55
140	0,37	0,055	0,010	"	2,54
160	0,75	0,015	0	"	2,97
180	1,21	0,005	0	"	3,44
220	2,14	0	0	0,08	4,40
260	3,18	0	0	0,02	5,52

2) Analyse des gaz provenant de la décomposition thermique du solide en montée infiniment lente de température.

Après avoir éliminé l'eau superficielle adsorbée physiquement, on observe une perte de masse, faible mais continue au cours du traitement thermique sous vide entre 25° C et 260° C. Nous avons analysé qualitativement par spectrographie de masse, puis quantitativement par la méthode préconisée par PUDDINGTON⁽¹⁶⁾ le mélange gazeux provenant de cette décomposition. Les résultats sont résumés dans le tableau III et présentés sur la figure 5.

- La désorption de CO₂, négligeable au-dessus de 160° C, est particulièrement importante en dessous de 100° C. Cette désorption est rapide.

- Le départ d'oxygène débute à 100° C et s'intensifie lorsque la température croît. Ce départ est lent.

- La perte en eau paraît cesser vers 160° C. Au-dessus de cette température et jusque vers 220° C la perte de masse de l'échantillon est due au départ d'oxygène.

- Les composés azotés NO et NO₂ apparaissent dans les gaz recueillis à partir de 220° C.

3) Origine des gaz provenant de la décomposition thermique du solide en montée infiniment lente de température.

Les oxydes d'azote

Ils proviennent de la décomposition des ions nitrate qui se produit pendant le frittage du solide. Leur départ nécessiterait donc une réorganisation du réseau. Les ions NO₃⁻ ne constitueraient pas une impureté superficielle, ce qui expliquerait l'impossibilité de les éliminer par lavage lors de la préparation du bioxyde.

Le gaz carbonique

Il provient très probablement de la surface du solide. En effet, à 180° C, son élimination est totale alors que la structure de la forme γ est conservée.

Le spectre d'adsorption infrarouge du composé initial révèle la présence d'une bande à 1 420 cm⁻¹, caractéristique de la vibration de valence symétrique de l'ion carbonate. Elle diminue d'intensité dès 60° C et disparaît au cours du traitement sous vide à 140° C. Le départ de CO₂ coïncidant avec l'affaiblissement de cette bande, on peut admettre que le gaz provient de la décomposition d'un carbonate superficiel très instable au-dessus de 100° C.



O_σ⁼ est un ion oxygène appartenant au réseau.

L'oxygène

Différents faits tendraient à prouver que la mobilité de l'oxygène du réseau peut intervenir dans l'élimination de ce gaz au cours du traitement sous vide du bioxyde.

- ENIKEEV ⁽³⁹⁾ a observé la mobilité de l'oxygène dans le réseau de MnO_2 et de Cu_2O dès 100°C .

- Les formes γ s'oxydent à l'air en β MnO_2 stoechiométrique ^(5, 22, 37, 38), ce qui implique la migration de l'oxygène dans le réseau.

- La structure des formes γ est stable pour un vaste domaine de composition ⁽⁴¹⁾ dont la limite inférieure correspondrait à la formule $\text{MnO}_{1,52}$ ⁽⁴²⁾.

On peut également admettre que l'oxygène éliminé provient uniquement de la surface du solide. En effet, la quantité superficielle d'oxygène dont la surface est $7 \text{ \AA}^2$ représente environ 10 % de la masse du solide, soit 29 % de l'oxygène du composé.

Le taux élevé d'oxygène superficiel s'accorde bien avec une épaisseur des cristallites correspondant à un petit nombre de mailles. Cette particularité de la texture du solide pourrait d'ailleurs rendre compte de la mobilité de l'oxygène. On conçoit que tous les atomes du solide soient concernés par les réarrangements locaux qui accompagnent la chimisorption ou l'extraction des molécules d'oxygène. Toutefois, il est possible que la mobilité de l'oxygène se produise indépendamment de cet état textural particulier. Nous emploierons donc le terme de "mobilité" pour désigner la faculté des atomes d'oxygène de se mouvoir dans le réseau, sans préjuger de sa cause.

4) Composition chimique de la masse de contact

Le composé obtenu contient en masse :

- 96,3 % de bioxyde de manganèse de formule $\text{MnO}_{1,82}$,
- 1,6 % d'eau non éliminable par désorption sous vide à 25°C .
- 1,3 % d'ions nitrate,
- 0,6 % de gaz carbonique chimisorbé,
- de très faibles traces de cations métalliques étrangers (K^+ : 70 ppm).

IV - Etude thermogravimétrique de la décomposition du solide

1) A l'air en montée linéaire de température

La courbe d'enregistrement des pertes de masse en montée linéaire de $2,5^\circ/\text{mn}$ jusqu'à 1000°C est reproduite figure 6 (courbe 1). Les transitions $\text{MnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ se produisent respectivement à 510 et 940°C . Les modifications structurales qui ont lieu à basse température n'apparaissent pas. Elles ne peuvent

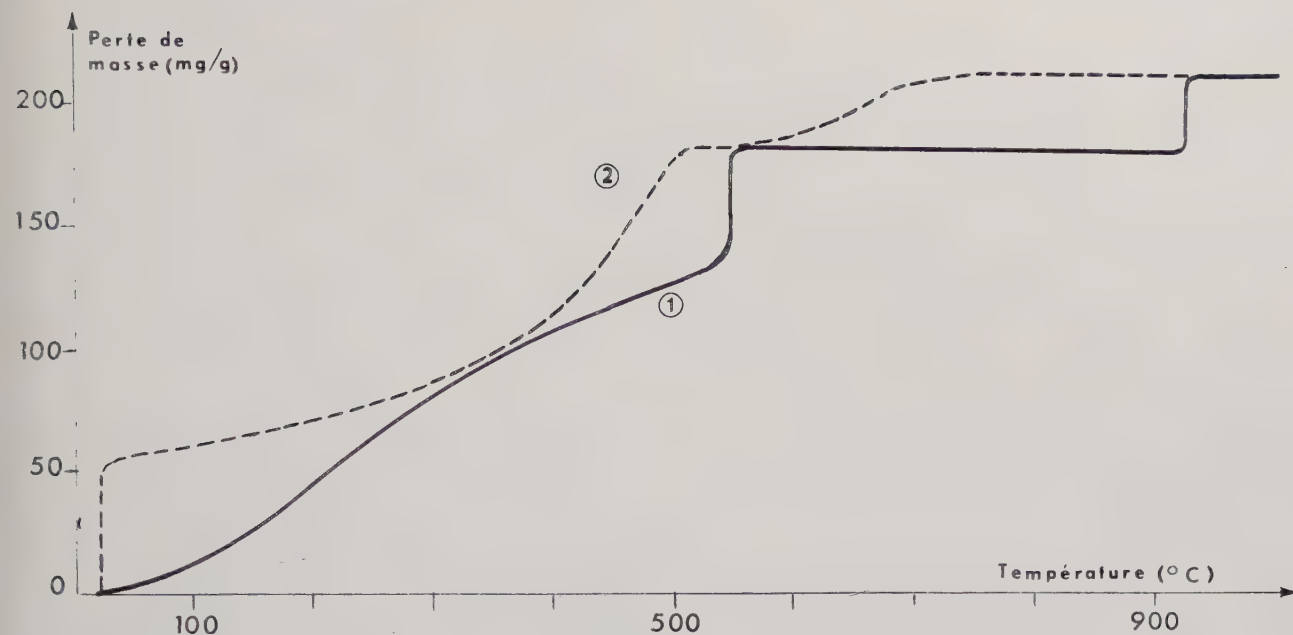


Figure - 6:

Décomposition thermique en montée linéaire de température.

Courbe ① : Traitement à l'air-Vitesse de montée de température 2,5°/mn.

Courbe ② : Traitement sous vide-Vitesse de montée de température 2,5° mn après mise sous vide à 25°C pendant 6h.

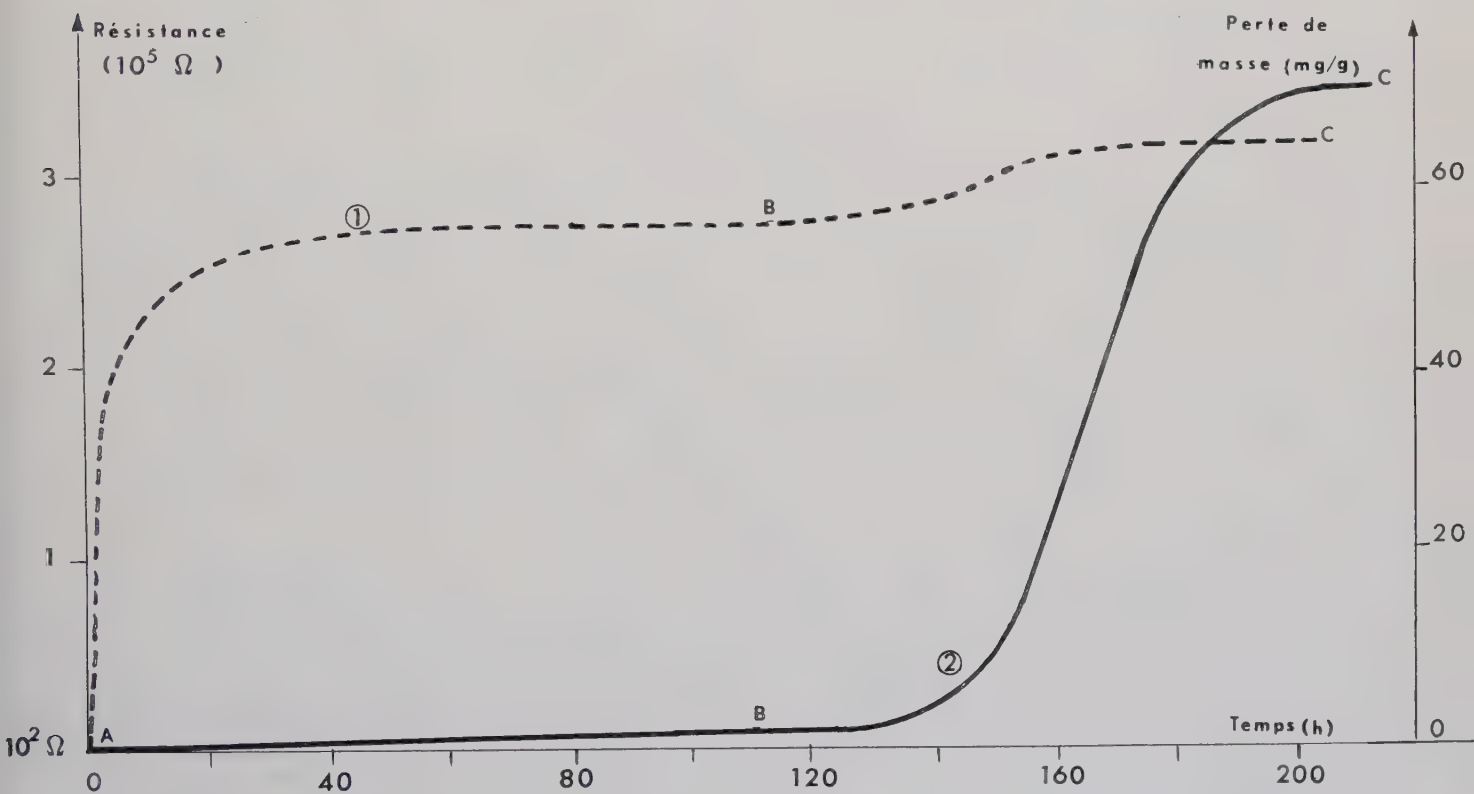


Figure - 7:

Décomposition thermique sous vide à 350°C.

Courbe ① : Perte de masse en fonction du temps.

Courbe ② : Variation de résistance en fonction du temps.

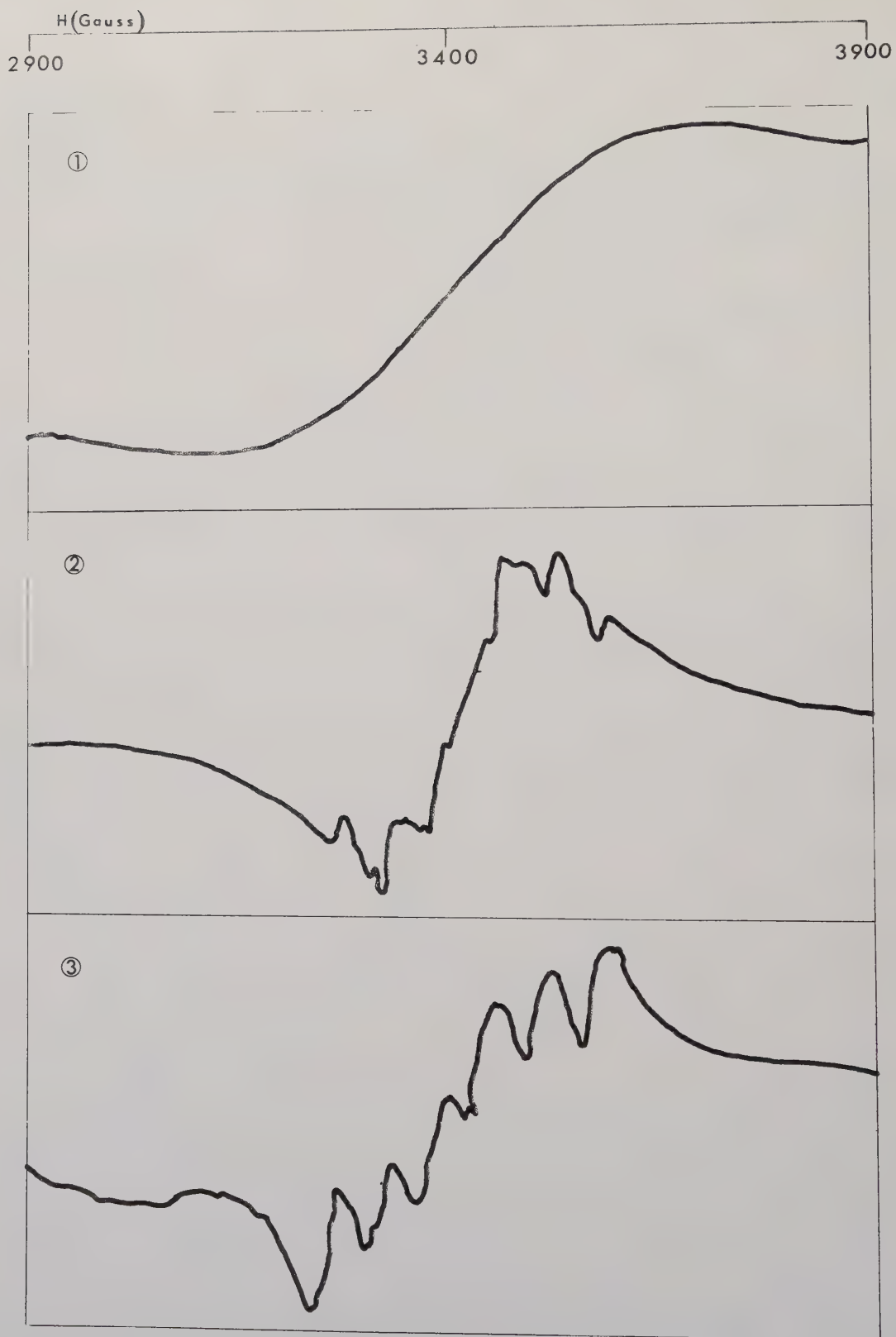


Figure- 8 :

Signal de résonance paramagnétique électronique de l'ion Mn^{2+} dans le bioxyde de manganèse gamma

① : MnO_2 dilué dans du quartz broyé.

② : MnO_2 dilué dans du chlorure de sodium broyé.

③ : MnO_2 dilué dans un gel de silice (aérosil Degussa).

être mises en évidence ni par analyse thermique différentielle ni par la méthode d'émanation de HAHN⁽⁴³⁾, quel que soit le régime de chauffe adopté⁽⁴⁴⁾. Toutefois, avec des formes γ de surface inférieure à 200 m²/g, il apparaît deux pics exothermiques en analyse thermique différentielle, à 200 et 300° C environ, qui ont leurs homologues en méthode d'émanation de HAHN⁽⁴⁵⁾. Il semblerait donc que la texture et la composition chimique du solide soient liées aux effets observés.

2) Sous vide en montée linéaire de température

L'enregistrement des pertes de masse par décomposition thermique sous vide met à nouveau en relief les transitions structurales MnO₂ - Mn₂O₃ et Mn₂O₃ - Mn₃O₄. Ces transformations apparaissent à plus basse température que lors du chauffage à l'air, respectivement à 420 et 700° C au lieu de 540 et 940° C (figure 6 courbe 2).

Dans les mêmes conditions opératoires, en décomposant sous vide un bioxyde de manganèse considéré comme étant une forme γ , BROUILLET, GRUND et JOLAS⁽⁴⁶⁾ ont observé une transition supplémentaire, vers 250 - 300° C, qu'ils ont attribuée à la déshydratation d'un hydroxyoxyde de manganèse MnOOH, présent dans le solide :



Pendant l'élévation de température de 20 à 400° C, la perte de masse de notre produit est régulière. Il n'y aurait donc pas de composé hydroxylé du manganèse dans la forme γ étudiée, ce qui correspond bien à l'absence d'eau dans les gaz libérés, au-dessus de 150° C, par la décomposition du solide.

3) Sous vide à 350° C en fonction du temps.

La courbe isotherme de perte de masse de l'échantillon en fonction du temps, à 350° C, est représenté sur la figure 7 (courbe 1). La première étape AB, pendant laquelle la forme γ n'est pas détruite (diagramme de diffraction X n° 3 figure 4), correspond à l'élimination des impuretés superficielles et de l'oxygène labile du réseau. Le processus à allure autocatalytique, qui constitue la deuxième étape BC, caractérise la transformation structurale $\gamma \text{ MnO}_2 \longrightarrow \gamma \text{ Mn}_2\text{O}_3$. L'échantillon en traitement prend la teinte brun clair de $\gamma \text{ Mn}_2\text{O}_3$ à partir de points d'attaque qui changent de couleur en premier. L'oxyde $\gamma \text{ Mn}_2\text{O}_3$ est reconnaissable par son diagramme de diffraction X (n° 4 figure 4).

V - Semi-conductivité

Le problème de la semi-conductivité des bioxydes est complexe⁽⁴⁷⁾ à cause de la cristallinité imparfaite des variétés de synthèse, de la présence d'impuretés et des diverses valences que peut présenter le manganèse.

Nous pensons que la semi-conductivité des formes γ résulterait de la non stoechiométrie de ces composés et de la présence, mentionnée par BUTLER et THIRSK⁽⁴⁸⁾, d'ions manganèse de valence inférieure à 4. Le déficit en oxygène engendrerait

une semi-conductivité de type n, atténuée par la présence en position nodale des ions manganèse de valence inférieure à 4.

1) Etude de la semi-conductivité du solide initial

a) Recherche du type de semi-conductivité

Le signe des porteurs de charge, déterminé par effet "SEEBECK" avec un écart de température de 10° C entre les électrodes, montre que le solide est un semi-conducteur de type n.

b) Recherche de l'ion Mn^{2+} par résonance paramagnétique électronique

Le spectre de résonance paramagnétique de l'ion Mn^{2+} présente un signal centré sur $g = 2,003$ comportant une structure fine à six composantes de séparation 94 gauss ⁽⁴⁹⁾. Les interactions dipole-dipole peuvent provoquer un élargissement suffisamment important pour faire disparaître toute structure fine ; on observe alors un seul signal de résonance extrêmement large ⁽⁴⁹⁾.

Le bioxyde de manganèse étudié ici émet précisément un signal de résonance paramagnétique électronique centré sur $g = 2,005$, caractéristique de la présence de Mn^{2+} . Selon le support utilisé et la concentration du bioxyde dans ce support, on observe soit la structure fine à six composantes soit le signal unique large (figure 8).

2) Etude de la semi-conductivité du solide en fonction de la température

L'étude de la conductivité en fonction de la température permet de déterminer l'énergie d'activation de conduction d'après la relation :

$$\sigma = e m n_d \exp(-E_c/RT), \text{ valable dans le cas d'un semi conducteur de type n}$$

σ est la conductibilité du solide,

e la charge de l'électron,

m la mobilité des électrons qui varie peu avec la température,

n_d le nombre d'électrons dans la bande d'impuretés,

T^d la température absolue,

E_c l'énergie d'activation de conduction.

La théorie montre que $E_c = 1/2 \Delta E$ où ΔE est la distance énergétique séparant le niveau donneur du bas de la bande de conduction.

Comme le solide se modifie au cours d'un chauffage sous vide, il nous a paru opportun d'examiner l'influence du traitement thermique préliminaire sur la semi-conductivité de la masse de contact.

a) Variation de la résistance du solide en fonction du temps

L'échantillon de bioxyde, porté rapidement à la température d'étude choisie, est mis sous vide dès que l'équilibre thermique est établi. On suit alors la variation

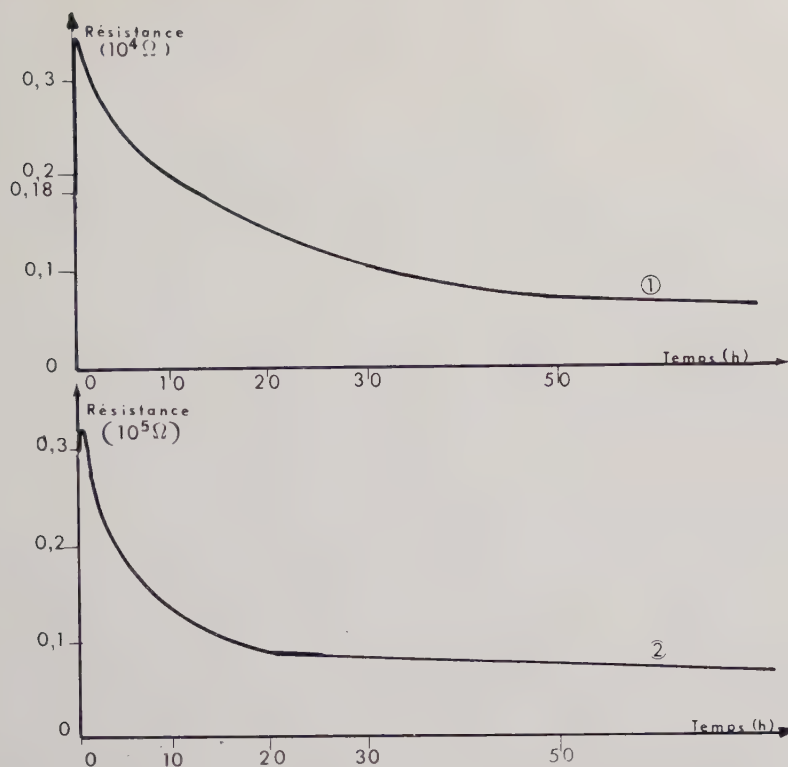


Figure-9 : Variation de la résistance électrique du solide par traitement sous vide en dessous de 200°C.

Courbe ① : à 140°C en fonction du temps.

Courbe ② : à 180°C en fonction du temps.

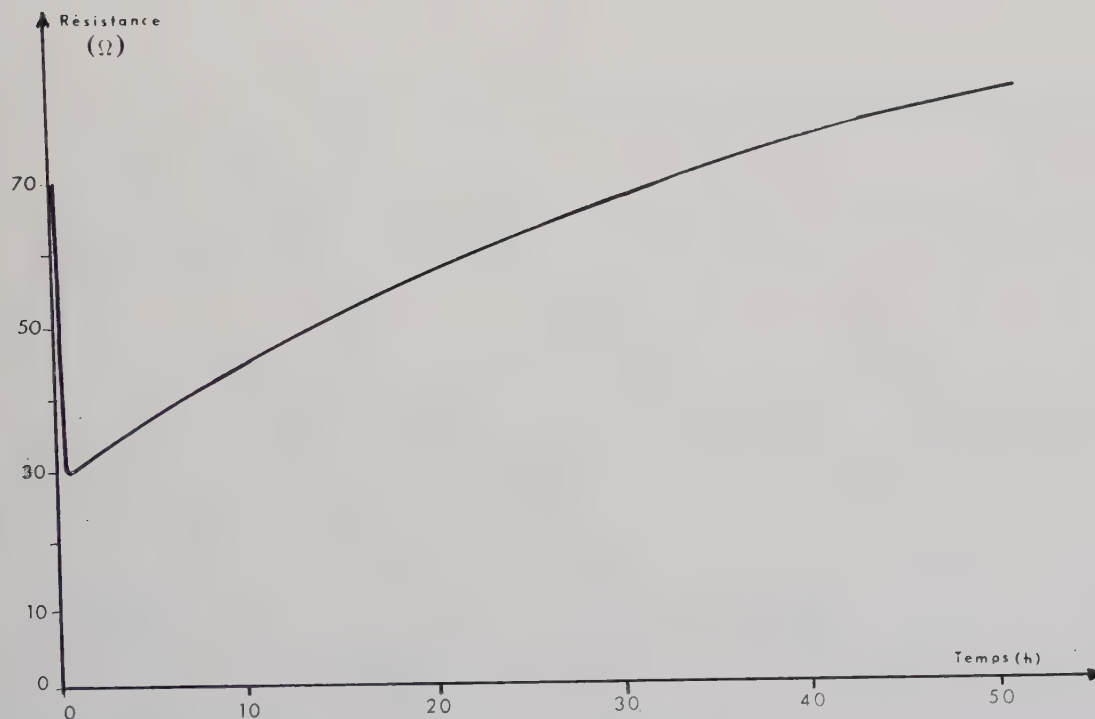


Figure-10 : Variation de la résistance électrique du solide en fonction du temps au cours du traitement sous vide à 350°C.

de résistance du solide en fonction du temps. Les courbes isothermes sont représentées sur les figures 7 et 9. Deux cas se présentent :

- Pour des températures inférieures à 200°C , si l'on fait abstraction de l'augmentation initiale rapide de résistance, le traitement sous vide engendre une décroissance lente de résistance dont l'ampleur croît avec la température (courbes 1 et 2 figure 9). On a constaté que le départ de CO_2 est rapide, tandis qu'au contraire l'extraction de l'oxygène est lente. La diminution de résistance observée correspondrait donc au départ d'oxygène.

- A 350°C , la résistance de l'échantillon croît d'abord légèrement, passe par un minimum, puis augmente ensuite lentement et régulièrement (figure 10). Au cours de cette première évolution la forme γ n'est pas détruite (diagramme n° 3 figure 4). Après 140 heures de traitement sous vide, un processus réactionnel auto-acceléré prend naissance (courbe 2 figure 7). Il s'accompagne de la formation de $\gamma \text{Mn}_2\text{O}_3$ reconnaissable à la couleur brun clair de l'échantillon traité et caractérisé par son diagramme de diffraction X (n° 4 figure 4). Le passage de γMnO_2 à $\gamma \text{Mn}_2\text{O}_3$ provoque une augmentation considérable de résistance de l'échantillon. On remarque que l'accroissement de la vitesse de réaction en fonction du temps s'observe simultanément sur les courbes isothermes de thermogravimétrie et de variation de résistance comme le montre la comparaison des courbes 1 et 2 de la figure 7.

b) Variation de l'énergie d'activation de conduction

Nous avons mesuré l'énergie d'activation de conduction du bioxyde de manganèse γ après traitement sous vide à différentes températures : 140°C , 180°C et 350°C . Les énergies d'activation de conduction du solide après traitement à 140°C et 180°C sont plus faibles que celles du produit initial pris comme témoin. Au contraire, celle du produit traité à 350°C est plus élevée (Tableau IV)

TABLEAU IV

Etude des Variations de l'énergie d'activation de conduction du solide

	Pente de la droite $\log \sigma$ (1/T)	E_c (ev)	ΔE (ev)
MnO_2 initial (témoin)	3,24	0,65	1,30
MnO_2 traité à 140°C sous vide	2,22	0,44	0,88
MnO_2 traité à 180°C sous vide	1,00	0,20	0,40
MnO_2 traité à 350°C sous vide	3,40	0,75	1,46

c) Discussion des résultats

Si la variation de conductivité, consécutive à la décomposition thermique du bioxyde de manganèse γ , était seulement due à une augmentation du nombre de porteurs de charges dans la bande d'impuretés, l'énergie d'activation E_c ne serait pas affectée par le traitement. Or E_c passe de 0,65 à 0,44 et 0,20 eV par suite du traitement sous vide, à 140 et 180° C respectivement. On doit donc admettre que le départ d'oxygène agit non seulement sur le nombre de porteurs de charge, mais également sur la répartition des niveaux énergétiques du solide. La formation de γ Mn_2O_3 engendre, elle aussi, une réorganisation du diagramme de bandes du solide, différente de celle provoquée par le départ d'oxygène en dessous de 220° C. C'est pourquoi le sens de variation de E_c est différent suivant qu'il s'agit d'extraction simple d'oxygène ou de formation de γ Mn_2O_3 .

Les changements de conductivité électrique du bioxyde que nous observons sont à rapprocher d'observations similaires sur les oxydes d'uranium (⁵⁰). D'une façon générale, la variation de la composition chimique d'une solution solide, ou la formation d'une phase cristalline, sont décelées par les mesures de conductivité et modifient la valeur de l'énergie d'activation de conduction.

VI - Conclusions

Le bioxyde de manganèse étudié est une forme γ , obtenue par précipitation à partir d'une solution de nitrate manganéux et de permanganate de potassium. Sa surface spécifique, voisine de 250 m²/g, est élevée. Le composé, de formule $MnO_{1,82}$, est très déficitaire en oxygène. Il contient diverses impuretés : 1,6 % d'eau, 1,3 % d'ions nitrate et 0,6 % de gaz carbonique sous forme de carbonate. Ces corps étrangers s'éliminent progressivement au cours d'un traitement sous vide à température croissante.

Le traitement thermique sous vide en vitesse infiniment lente de montée de température provoque un départ régulier d'oxygène dès 100° C. La texture et la structure du solide restent stables jusqu'à 220° C. Au-dessus de cette température, la surface spécifique et la cristallinité diminuent. A 350° C, la forme γ , presque amorphe, se transforme en γ Mn_2O_3 , de surface spécifique voisine de 45 m²/g.

La forme γ étudiée, déficitaire en oxygène, est semi-conductrice de type n. Toutefois, la semi-conductivité par électrons serait atténuée par le fait que le manganèse présente des valences inférieures à 4, la valence 2 ayant été mise en évidence par résonance paramagnétique électronique. Le traitement thermique sous vide affecte l'énergie d'activation de conduction du solide, ce qui nous incite à considérer les variations de semi-conductivité d'un point de vue assez particulier. Elles correspondraient à une modification du diagramme de bandes du solide, consécutive à la perte en oxygène.

Les faits les plus importants pour la suite de l'étude concernent la mobilité de

l'oxygène du bioxyde de manganèse qui se manifeste dès 100° C et la présence du carbonate superficiel formé au cours de la préparation de la masse de contact.

Comme la forme γ considérée demeure stable jusqu'à 220° C, il paraît raisonnable, dans une première étude relative à l'activité catalytique du bioxyde de manganèse, de se borner à l'analyse de l'adsorption des gaz et de la réaction catalytique dans le domaine de température ainsi défini, où l'on est assuré de ne point engendrer d'oxyde Mn_2O_3 pendant le traitement sous vide du solide.

CHAPITRE III

L'ADSORPTION DES GAZ PURS : CO_2 , O_2 , CO

I - Conditions d'étude

L'étude du solide nous a montré l'existence, à la surface du bioxyde, d'oxygène labile et de gaz carbonique.

Comme la composition chimique superficielle varie avec la température du traitement initial, pour obtenir des données comparatives nous avons opéré de la façon suivante :

- chimisorption du gaz à température ambiante sur des échantillons de bioxyde traités sous vide à 100, 140 et 180° C.

- traitement sous vide du bioxyde et chimisorption du gaz à la même température, respectivement à 25 et 140° C.

Les variations de masse observées au cours de l'adsorption des gaz seront exprimées en milligrammes par gramme de bioxyde. Nous avons choisi cette unité par suite de l'impossibilité d'évaluer avec précision le taux de recouvrement du solide par les différents gaz. Cette impossibilité a pour causes :

- le transfert d'oxygène entre la surface et l'intérieur du réseau,
- la perte de masse du solide en présence de CO .

II - Adsorption du gaz carbonique

1) Travaux antérieurs

Dans l'étude de l'oxydation de CO sur MnO_2 , la chimisorption de CO_2 et les problèmes qui s'y rattachent ont été peu examinés. On peut cependant mentionner une observation de KASATKINA et ANTOCHINE ⁽⁵¹⁾ sur les échanges isotopiques entre l'oxygène du solide et C^{18}O_2 . En dessous de 100° C, cet échange s'effectuerait par l'intermédiaire d'un complexe carbonaté superficiel ⁽⁵¹⁾.

2) Résultats expérimentaux

Quels que soient l'état de surface et la température d'étude, une certaine quantité de gaz carbonique s'adsorbe toujours réversiblement. Toutefois, à 25° C, dans le cas particulier d'une masse de contact traitée sous vide à 100° C, une faible quantité de gaz carbonique (1,10 mg/g) s'adsorbe irréversiblement et s'ajoute à la quantité adsorbée réversiblement.

Au cours de l'adsorption de CO₂ on ne constate aucune variation sensible de la résistance du solide.

III - Chimisorption de l'oxygène

1) Travaux antérieurs

Comme l'adsorption de CO₂, la chimisorption de l'oxygène sur le bioxyde de manganèse a suscité peu de travaux. On peut signaler l'oxydation à l'air des formes γ en β MnO₂ stoechiométrique (5, 22, 37, 38) et la possibilité, à température ambiante, d'un échange d'¹⁸O entre la phase gazeuse et le bioxyde de manganèse (51, 52) qui feraient intervenir la chimisorption de l'oxygène.

2) Résultats expérimentaux

A température ambiante, on observe une chimisorption irréversible d'oxygène seulement si le traitement initial du bioxyde a eu lieu à des températures supérieures à 100° C. La quantité chimisorbée est toujours faible (tableau V). Les variations de conductivité sont négligeables.

A 100, 140 et 180° C, les gains de masse par chimisorption d'oxygène deviennent plus importants et comparables aux pertes observées lors du traitement initial du solide (tableau V). La chimisorption s'accompagne d'une diminution de conductivité. A 180° C il se produit également une augmentation de E_C qui passe de 0,20 à 0,36 ev (tableau V).

Nous n'avons pas observé d'évolution appréciable de la texture et de la structure du solide par suite de l'adsorption d'oxygène.

3) Discussion des résultats

Les gains de masse du bioxyde mis en présence d'oxygène peuvent correspondre à la récupération, par la surface du solide, de l'oxygène éliminé au cours du traitement initial sous vide au-dessus de 100° C. Toutefois, puisque la forme γ peut s'oxyder à l'air, au-dessus de 100° C, en β MnO₂ (5), il nous semble plus plausible, pour rendre compte des gains de masse observés, de faire intervenir la mobilité de l'oxygène mise en évidence par ENIKEEV (39). Au cours de la transformation de la forme γ en β MnO₂, la migration de l'oxygène dans le réseau, jusqu'à son intégration à la maille, s'effectue sans doute sous forme ionique à partir du bioxyde. Nous pensons que la chimisorption de l'oxygène, qui semble être à l'origine du phénomène, est

TABLEAU V

Comparaison des variations de masse et de résistance électrique
du bioxyde de manganèse γ au cours d'un traitement sous vide
et au cours d'un traitement en présence d'oxygène

Température (° C)	100	140	180
Perte de masse en oxygène au cours du traitement sous vide (mg/g)	0,2	3,7	12,1
Gains de masse par chimisorption d'oxygène à 25° C pour les différentes températures de traitement sous vide (mg/g)	0,1	0,4	0,6
Gains de masse par fixation d'oxygène au- dessus de 100° C (mg/g)	0,4	2,2	7,3
Résistance (Ω)	MnO ₂ initial	$1,8 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^2$
	après traitement sous vide	$0,6 \cdot 10^3$	$0,8 \cdot 10^2$
	après traitement par O ₂	$1,9 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^2$
Ec (ev)	MnO ₂ initial	0,65	
	après traitement sous vide	0,44	0,20
	après traitement par O ₂		0,36
Durée du traitement par O ₂ (h)	50	50	50
Pression de O ₂ (mm Hg)	20	20	20

Nota : La masse d'oxygène correspondant au recouvrement total de la surface est de 95 mg/g.

dissociante et engendre des ions oxygènes O^- que l'on ne peut distinguer de ceux du solide :



Le sens de l'échange électronique, prévu par les réactions (1), correspond bien à la décroissance observée de la semi-conductivité du bioxyde. Mais il est probable que la diminution du nombre de porteurs de charge dans la bande d'impuretés ne soit pas toujours l'unique cause de l'augmentation de résistance du solide. A 180° C , par exemple, la variation de E_C doit influencer, elle aussi, sur les variations de conductivité.

L'étude cinétique de la chimisorption ne permet pas de recueillir des données énergétiques concernant l'adsorption du gaz elle-même.

- A température ambiante, le gain de masse est trop faible pour être enregistré avec précision.

- Au-dessus de 100° C , la vitesse de réaction est déterminée par la vitesse de diffusion des atomes d'oxygène dans le réseau ⁽³⁹⁾. Dans ces conditions, les paramètres de l'équation cinétique ne conduisent pas à la valeur de l'énergie d'activation de chimisorption.

- L'énergie d'activation d'adsorption, que l'on pourrait atteindre par l'étude cinétique des changements de conductivité, fait intervenir l'énergie d'activation de conduction qui varie elle-même.

IV - Action de l'oxyde de carbone

1) Travaux antérieurs

La chimisorption de CO est, sans aucun doute, une étape importante dans l'oxydation catalytique de ce gaz, d'où l'intérêt de son étude déjà abordée par de nombreux chercheurs.

ZELDOVITCH ⁽⁵³⁾, puis ELOVITCH et collaborateurs ^(54, 55, 56) ont noté que l'adsorption irréversible de CO s'observe à température ambiante avec une énergie d'activation de 6 kcal/mole. Elle est suivie d'une réaction chimique de CO avec l'oxygène superficiel conduisant à la formation de CO_2 .

ELOVITCH et MARGOLIS ^(55, 56) ont confirmé récemment, dans leurs travaux, cette formation de CO_2 en suivant les variations de conductivité de la masse de contact mise en présence de CO.

Dans une étude cinétique de la chimisorption de CO, ZELDOVITCH ⁽⁵³⁾ a montré que l'on pouvait expliciter la vitesse de chimisorption sous forme d'une loi exponentielle décroissante, connue maintenant sous le nom d'équation d'ELOVITCH.

CHARACHORIN et ELOVITCH ⁽⁵⁴⁾, en confirmant cette loi, ont observé que l'énergie d'activation d'adsorption croît de 6 à 11 kcal, lorsque le taux de recouvrement passe de 0 à 20 %. Ils ont pensé que cette loi exprime un effet d'autoempoisonnement en surface de la chimisorption de CO sur MnO₂.

SHURMOSKAJA, BRUNS et MELNIKOVA ⁽⁵⁷⁾ considèrent que la chimisorption de CO résulte de sa combinaison avec l'oxygène du bioxyde. Selon eux, la migration des ions oxygène vers la surface détermine la vitesse de la réaction : la forme exponentielle de la loi de vitesse ne fait que traduire un effet de diffusion des ions dans le réseau solide. Toutefois cette interprétation ne peut rendre compte de la chimisorption à basse température, où la diffusion dans la masse cristalline est certainement négligeable.

2) Etude de l'action de CO sur le bioxyde de manganèse γ

L'action de CO sur le bioxyde de manganèse γ conduit à une formation de CO₂ que nous avons mise en évidence à l'aide d'un spectrographe de masse. Lorsque l'enceinte réactionnelle est munie d'un piège à azote liquide, le gaz carbonique formé se désorbe de la surface du solide et l'on observe une perte de masse de l'échantillon traité par CO.

Les pertes de masse, les changements de conductivité et les modifications structurales et texturales du solide qui apparaissent lorsque le bioxyde est mis en présence de CO varient sensiblement avec la température d'étude et celle du traitement préliminaire sous vide. Pour la clarté de l'exposé nous envisagerons :

a - action de CO à 25° C sur des échantillons de bioxyde où le complexe carbonaté initial est intact ;

b - action de CO à 25° C sur des échantillons de bioxyde où le complexe carbonaté initial a été partiellement ou totalement détruit au cours du traitement préliminaire sous vide ;

c - action de CO au-dessus de 100° C.

a) Action de CO à 25° C sur des échantillons de bioxyde traités sous vide à 25° C.

Etude gravimétrique

Etant donné le volume important de l'enceinte réactionnelle (15 l), nous pouvons considérer que la pression de CO ne varie pas de façon sensible entre le début et la fin d'un traitement du bioxyde.

Nous avons examiné l'influence de la pression initiale de CO afin de déterminer les conditions optima pour une étude cinétique de la perte de masse du bioxyde traité par CO. Les courbes isobares de perte de masse en fonction du temps représentées sur la figure 11 montrent que :

- la pression de CO est sans influence sur la perte totale de masse après mise sous vide du solide en fin de traitement.

- au bout d'un temps donné, la perte de masse est d'autant plus faible que la pression est plus élevée.

- un gain initial de masse se manifeste seulement sur la courbe 4 tandis qu'il apparaît toujours une perte de masse supplémentaire par mise sous vide à la fin du traitement. Ces variations correspondent à une adsorption réversible de CO qui, par ailleurs, n'a aucune influence sur la conductivité. L'influence de l'adsorption réversible de CO peut être négligée pour des pressions inférieures à 5 mm Hg.

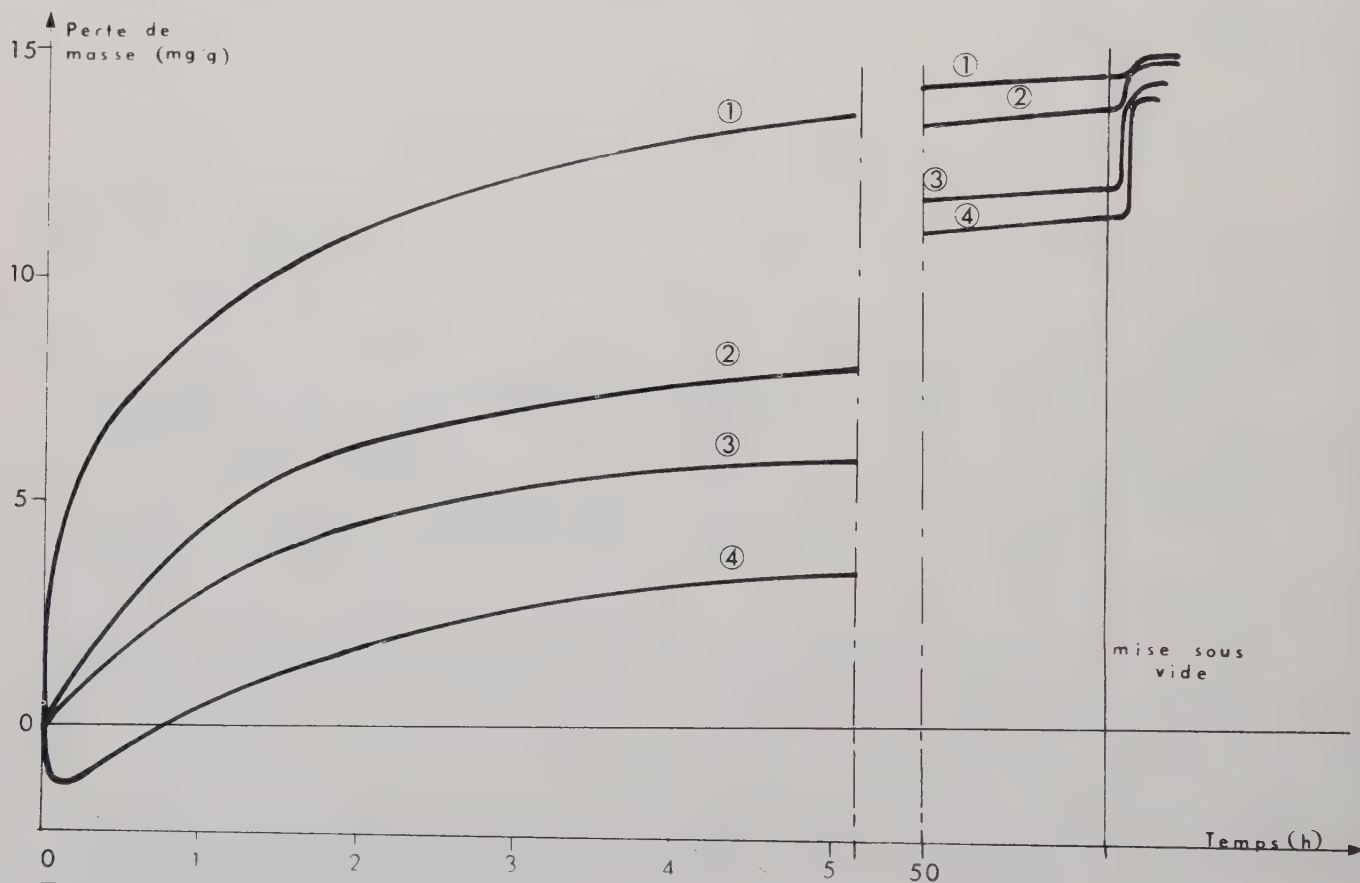


Figure-- 11: Etude de l'action de CO à 25°C en fonction de la pression du gaz.

Courbe ① : pression 4 mm Hg.

Courbe ② : pression 22,6 mm Hg.

Courbe ③ : pression 44,6 mm Hg.

Courbe ④ : pression 270 mm Hg.

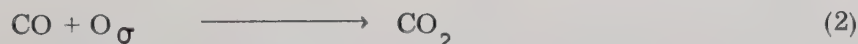
La courbe 1 de perte de masse, obtenue sous 4 mm Hg, a été choisie en vue de la recherche d'une loi représentative de la vitesse de la réaction.

La méthode différentielle de détermination de l'ordre conduit à des valeurs variables, supérieures à 5, donc sans signification physique. L'équation d'Elovitch, généralement applicable aux chimisorptions, permet une représentation correcte de l'action de CO. Mais la transformée linéaire de cette équation se décompose en deux droites, ce qui interdit, selon TAYLOR et THON⁽⁵¹⁾, la recherche de l'énergie d'activation d'adsorption.

Les deux principaux problèmes posés par l'action de CO sont ceux de l'adsorption irréversible de CO et de l'origine du CO₂ libéré. Si une adsorption irréversible de CO, que nous appellerons chimisorption, se produit, elle est masquée en gravimétrie par la perte de masse consécutive au départ de CO₂. Le gaz carbonique peut être issu de la décomposition du complexe carbonaté initial ou d'une réduction superficielle du bioxyde. La destruction totale du complexe peut provoquer une perte maximale de 7,7 mg/g, bien inférieure à celle observée. On peut déjà affirmer qu'une partie au moins du gaz carbonique se forme par combinaison de CO avec l'oxygène du bioxyde. Mais il faut vérifier si la décomposition du carbonate initialement présent constitue une deuxième source de gaz carbonique.

Analyse volumétrique

Si le gaz carbonique se forme uniquement par combinaison directe de CO avec l'oxygène du bioxyde, pour un volume de CO consommé, un volume égal de CO₂ apparaît :



Si le complexe carbonaté superficiel est décomposable par CO, par analogie avec les conclusions de travaux sur d'autres oxydes métalliques^(1, 2, 3), on peut admettre que, pour un volume de CO disparu, il se forme deux volumes de CO₂ selon la réaction :



L'appareillage schématisé par la figure 1 permet la comparaison des volumes gazeux mis en jeu dans l'action de CO.

En présence d'un excès de bioxyde, lorsque l'action de CO cesse par épuisement du réactif gazeux, le volume de CO₂ formé est supérieur au volume de CO disparu :

$$\text{CO}_2 / \text{CO} = 1,17.$$

Par conséquent, la décomposition du complexe carbonaté superficiel initial par CO est une source de gaz carbonique.

En présence d'un excès de CO le rapport entre le volume de CO₂ formé et le volume de CO disparu devient inférieur à 1. Donc il se produit aussi une chimisorption de CO.

TABLEAU VI

Bilan de l'étude volumétrique de l'action de CO à 25° C
sur le bioxyde de manganèse traité sous vide à différentes températures

Température du traitement sous vide (° C)	25	100	180
Taux de recouvrement par CO chimisorbé (%)	5	1	1
Fraction de $\text{CO}_3^{=}$ non détruite par traitement sous vide (%)	100	25	0
Fraction de $\text{CO}_3^{=}$ détruit par action de CO (%)	100	25	0
Volume de CO_2 formé selon la réaction (3) $\text{CO}_3 + \text{CO} \longrightarrow 2\text{CO}_2$ (ml)	5,7	1,4	0
Fraction d'oxygène qui s'élimine par traitement sous vide (%)	0	0,02	1,2
Fraction d'oxygène qui se combine avec CO (%)	1,22	0,2	0
Volume de CO_2 formé selon la réaction (2) $\text{CO} + \text{O} \longrightarrow \text{CO}_2$ (ml)	17,6	2,4	1,9
Variation de masse déterminée par volumétrie (mg/g)	-14,2	-2,25	-0,1
Variation de masse déterminée par gravimétrie (mg/g)	-14,2	-2,5	pas de variation décelée

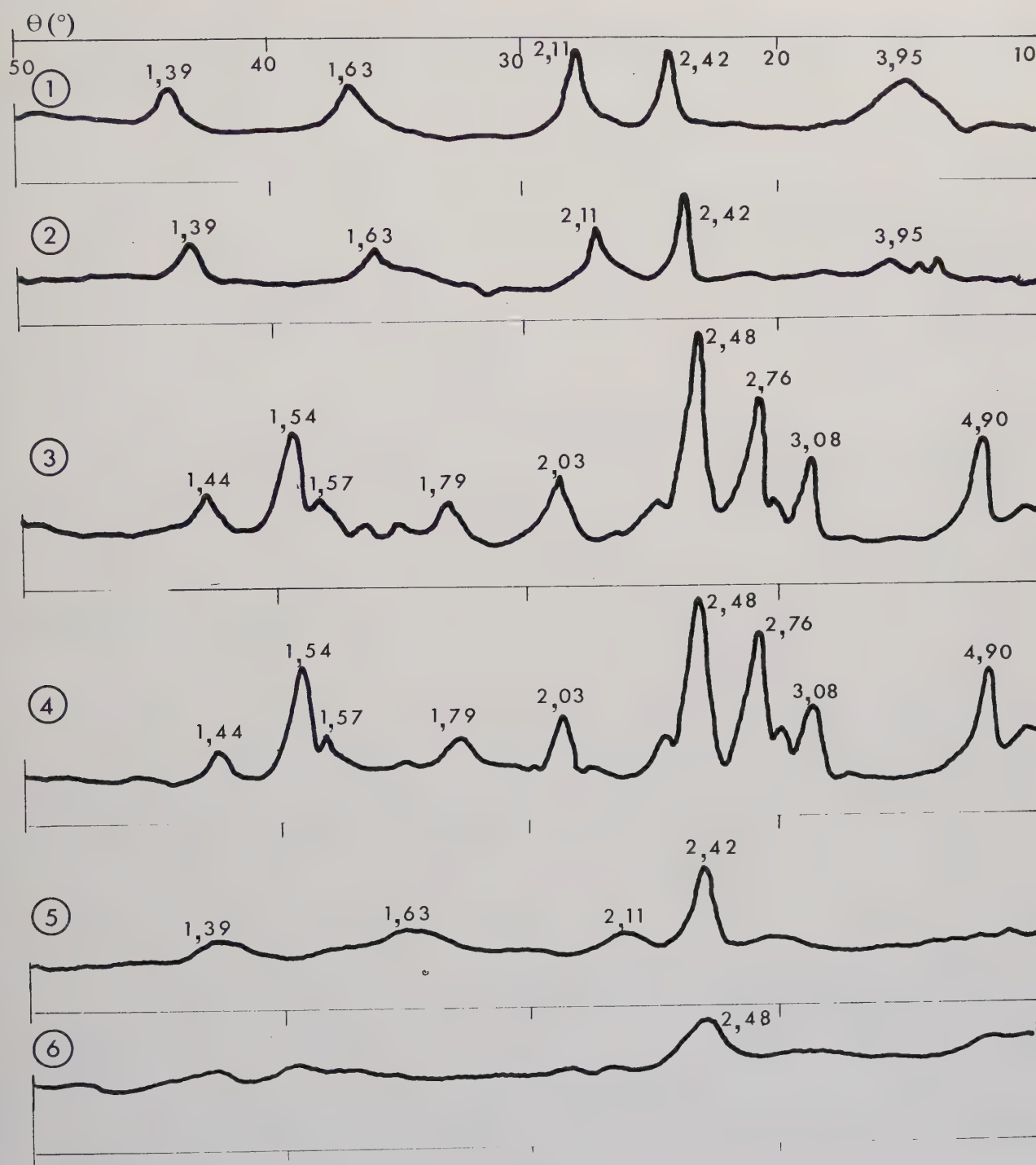


Figure-12 Diagrammes de diffraction de rayon X des divers oxydes de manganèse considérés (raie K α du fer).

- ① : solide initial : γ MnO_2
- ② : solide traité par CO à 25°C : γ MnO_2
- ③ : solide traité par CO à 140°C : γ Mn_2O_3
- ④ : solide traité par H_2 à 140°C : α Mn_3O_4
- ⑤ : solide traité par CO à 140°C pendant 2 h : γ MnO_2
- ⑥ : solide traité par CO à 140°C puis réoxydé à 140°C

Figure - 13 A : Action de CO à 25°C après traitement sous vide à 25°C. Pression de CO : 4 mm Hg. .

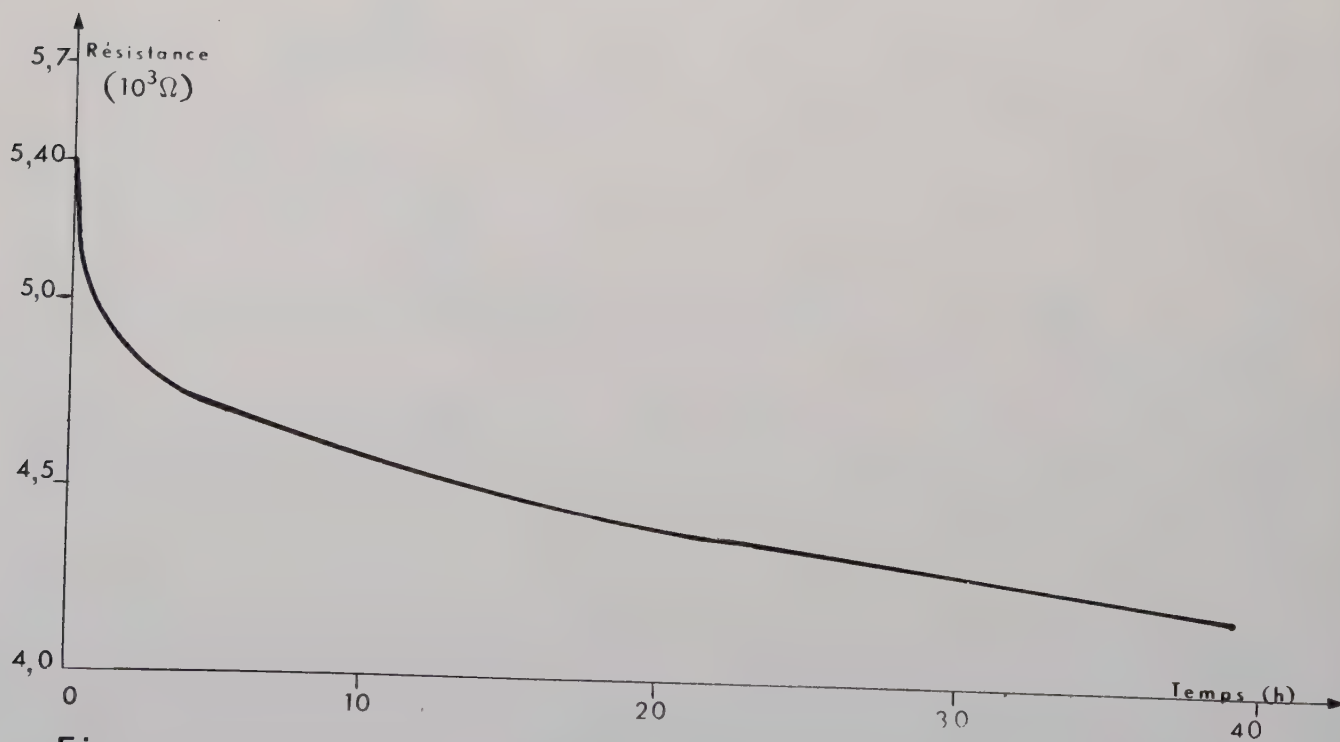
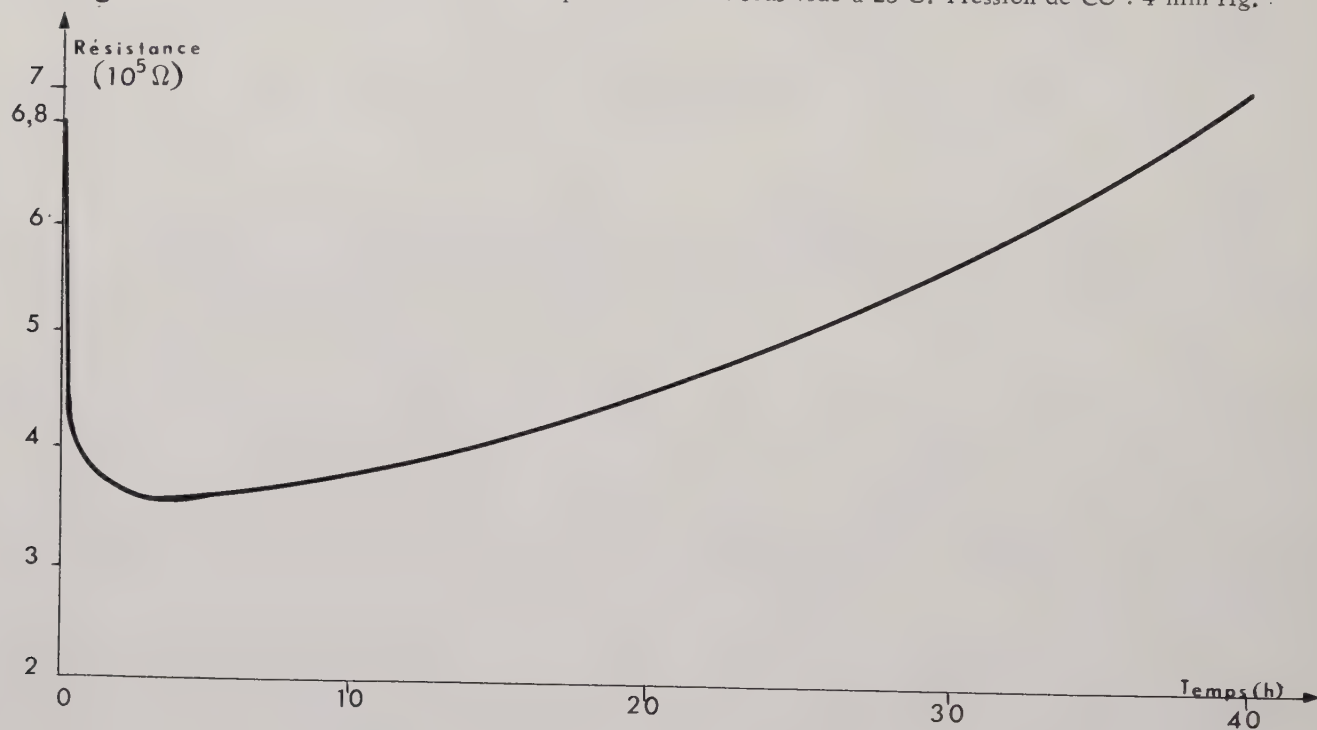


Figure - 13 B : Action de CO à 25°C après traitement sous vide à 100°C. Pression de CO : 4 mm Hg.

Figures - 13 : Etude de l'action de l'oxyde de carbone à 25°C.

La connaissance précise de l'action de CO exige que l'on détermine, sur des échantillons qui ont travaillé dans les mêmes conditions :

- la quantité de CO chimisorbé,
- la quantité d'oxygène superficiel ayant réagi,
- la quantité de complexe carbonaté détruit.

Les résultats obtenus, présentés sur le tableau VI, montrent que :

- la chimisorption de CO correspond à un taux de recouvrement de 5 %,
- la contribution de la réaction (2) à la production de CO_2 est plus importante que celle de la réaction (3),
- le complexe carbonaté superficiel est totalement décomposé en présence de CO.

Analyse au spectographe de masse des gaz de décomposition thermique du solide

Par décomposition thermique du solide traité par CO, on ne recueille que du gaz carbonique. Ce gaz carbonique ne peut être issu de la décomposition du carbonate déjà totalement détruit par CO. Comme il apparaît seulement au-dessus de 100°C , seuil thermique de mobilité de l'oxygène du réseau, on peut supposer qu'il provient d'une réaction de CO chimisorbé avec l'oxygène du solide, réaction provoquée par élévation de température lors de l'analyse de la phase adsorbée.

Evolution texturale et structure

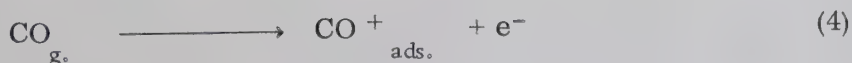
Par action de CO, le solide ne subit aucune modification texturale appréciable. On observe une évolution structurale du composé, analogue à celle obtenue par traitement thermique sous vide au-dessus de 100°C , et caractérisée par une atténuation de l'intensité de la raie large correspondant à la distance réticulaire de 3,95 Å (diagramme de diffraction X n° 2 figure 12).

Analyse de la conductivité

La courbe de variation de résistance par action de CO en fonction du temps, représentée figure 13 A, est caractérisée par la présence d'un minimum qui s'observe après 90 minutes environ. Ensuite, la résistance croît pour atteindre une valeur supérieure à la valeur initiale.

La chimisorption de CO et les réactions superficielles qui lui succèdent - réduction du solide et attaque du complexe carbonaté - doivent participer aux variations observées de la résistance électrique de l'échantillon.

Nous admettons que la chimisorption de CO conduit à la formation de CO^+ , dont l'existence sur le bioxyde de manganèse a été établie par LYASHENKO et STEPKO (59).



En ce qui concerne l'attaque du complexe CO_3^- et la réduction superficielle du solide, nous proposons les schémas suivants :



Dans ces réactions l'échange électronique entre le solide et les individualités réactives tend à accroître la semi-conductivité de type n. Mais les variations de résistance que nous observons ne permettent pas de vérifier les schémas précédents car l'action de CO entraîne un changement de l'énergie d'activation de conduction qui passe de 0,65 à 0,40 ev.

b) Action de CO sur des échantillons de bioxyde traité sous vide au-dessus à 100° C.

Nous rappellerons que le traitement sous vide au-dessus de 100° C provoque un départ d'oxygène et que la décomposition du carbonate initial est totale à 180°C (tableau III).

Etude gravimétrique

Sous 4 mm Hg, la perte de masse par action de CO est considérablement amoindrie, et elle est d'autant plus faible que la température du traitement préalable est plus élevée. Par suite, on observe toujours, au début de la réaction, un gain de masse dû à l'adsorption réversible de CO (figure 14, courbes 2 et 3).

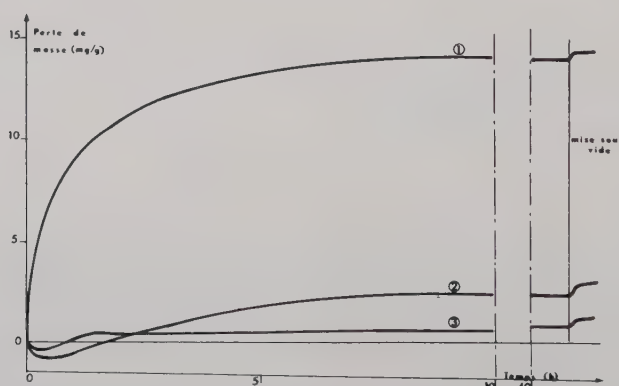


Figure- 14: Etude de l'action de CO à 25°C en fonction de la température du traitement initial sous vide.
 Courbe ① : traitement à 25°C : pression 4 mm Hg.
 Courbe ② : traitement à 100°C : pression 4, 2 mm Hg.
 Courbe ③ : traitement à 140°C : pression 5 mm Hg.

Etude volumétrique

Les volumes de CO_2 formés deviennent très faibles (tableau VI, colonnes 2 et 3). Le taux de recouvrement par chimisorption de CO s'abaisse à 1 %. Le traitement thermique préliminaire sous vide atténue considérablement la réactivité superficielle de la masse de contact. Cet effet se manifeste déjà pour une température de traitement de 100° C, où seul le complexe carbonaté superficiel est dégradé. On peut donc en déduire que le complexe favorise l'attaque chimique du bioxyde.

TABLEAU VII

Pertes de masse et variations de résistance par action
de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène

Perte de masse (mg/g)	Bioxyde de manganèse avant action de CO	Action de CO à température ambiante après traitement sous vide			Action de CO à 140° C	Action de H ₂ à 140° C	Perte théorique MnO 1,82 → Mn ₂ O ₃	Perte théorique MnO 1,82 → Mn ₃ O ₄
		à 180° C	à 100° C	à 25° C				
	0	négligeable	- 3,0	- 15,7	- 59,5	- 85,6	- 60,9	- 92,6
Résistance (Ω)	0,68.10 ⁶ 0,54.10 ⁴ 0,14.10 ³ 0,36.10 ³ 0,215.10 ⁴	0,122.10 ³	0,41.10 ⁴	0,85.10 ⁶	0,115.10 ⁸	0,137.10 ⁹		
Energie d'activation de conduction (ev)	0,20 0,44 0,65	0,40	0,42	0,40	0,73			
Surface spécifique (m ² /g)	262	pas de variation			245	150		
Pression initiale de CO (mm Hg)		5	4,2	4	20	22		
Durée du traitement (h)		50	50	140	40	100		
Remarques		Résistance uniformément croissante	Résistance uniformément dé- croissante	Minimum de résistance 0,35.10 ⁶ Ω après 90 mn	Minimum de résistance 0,33.10 ³ Ω après 3 mn	Minimum de résistance 0,35.10 ³ Ω après 9 mn		

Etude de la conductivité

En fonction du temps, on observe seulement une diminution continue de résistance (figure 13 B). Au cours de l'action de CO, nous n'avons pas noté de variation de l'énergie d'activation de conduction du solide traité sous vide à 100° C (tableau VII). Dans ces conditions, on remarque que le sens de la variation de résistance de l'échantillon traité correspond bien au sens de l'échange électronique prévu par les réactions (2), (3) et (4).

La comparaison des courbes des figures 13 A et 13 B montre que la résistance varie différemment suivant que la réduction superficielle du bioxyde par CO est négligeable ou, au contraire, très poussée. Dans ce dernier cas, on constate une analogie avec la courbe de la figure 10 qui correspond au début de la transformation de γ MnO₂ en γ Mn₂O₃. De là, nous pensons que l'augmentation de résistance, qui apparaît sur la courbe de la figure 13 A, en fin d'action de CO, est liée à la réduction superficielle du bioxyde. La variation de l'énergie d'activation de conduction, consécutive à cette réduction, déterminerait l'augmentation finale de résistance, contraire au sens de l'échange électronique prévu par la réaction (2) : $\text{CO}^+_{\text{ads.}} + \text{O}^-_{\sigma} \longrightarrow \text{CO}_{2\text{g.}} + \text{e}^-$.

c) Action de CO au-dessus de 100° C - Etude à 140° C.

Dès 100° C, la perte de masse et l'augmentation de résistance du solide deviennent considérables. Toutefois certains aspects de la réaction n'apparaissent nettement qu'à 140° C, par suite de l'effet accélérateur de la température. La consommation de gaz devenant importante, il est nécessaire d'introduire le réactif sous une pression voisine de 20 mm Hg. A ces températures, nous n'observons plus d'adsorption réversible de CO et la pression est sans influence sur l'évolution de la réaction.

Etude cinétique simultanée par gravimétrie et conductivité

De l'examen des courbes 1 et 2 de la figure 15 on est amené à distinguer, dans le temps, deux étapes successives dans le déroulement de l'action de CO.

Au cours de la première étape, l'action de CO conserve les caractères cinétiques déjà observés à basse température :

- l'équation d'Elovitch est applicable à la courbe 1 de perte de masse ;
- la résistance décroît, passe par un minimum et augmente ensuite régulièrement. Ces variations, analogues à celles présentées sur la figure 10, sont faibles et non visibles sur la courbe 2 de la figure 15. Cette première étape dure environ 40 minutes.

La deuxième étape correspond au déroulement d'un processus réactionnel à allure autocatalytique, qui apparaît plus nettement sur la courbe 2 de variation de résistance que sur la courbe 1 de perte de masse (figure 15).

Evolution structurale et texturale

Au terme de la première étape, la variété γ MnO₂ n'est pas détruite, comme le montre le diagramme n° 5 figure 12 où subsistent les équidistances : 2,42 ; 2,11 ; 1,63 et 1,39 Å.

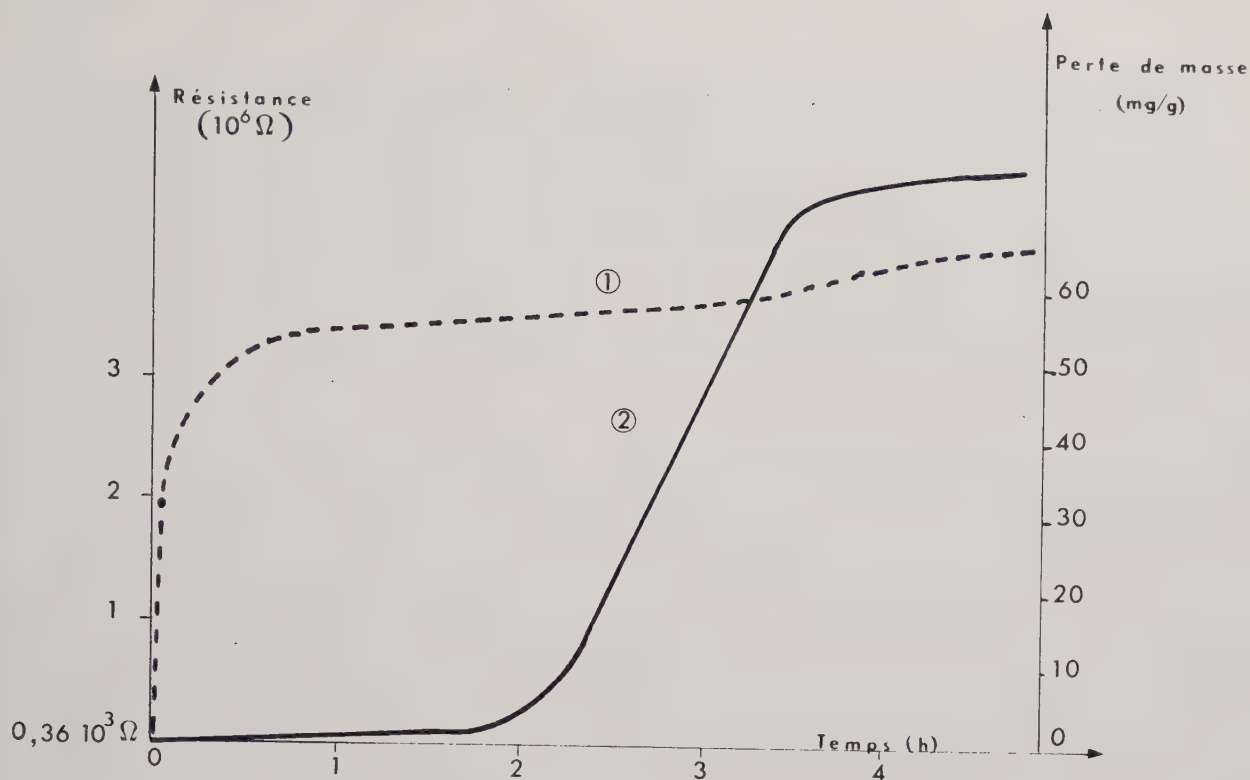


Figure- 15 : Action de l'oxyde de carbone à 140°C. Pression de CO : 20 mm Hg.

Courbe ① : Perte de masse en fonction du temps.

Courbe ② : Variations de résistance en fonction du temps.

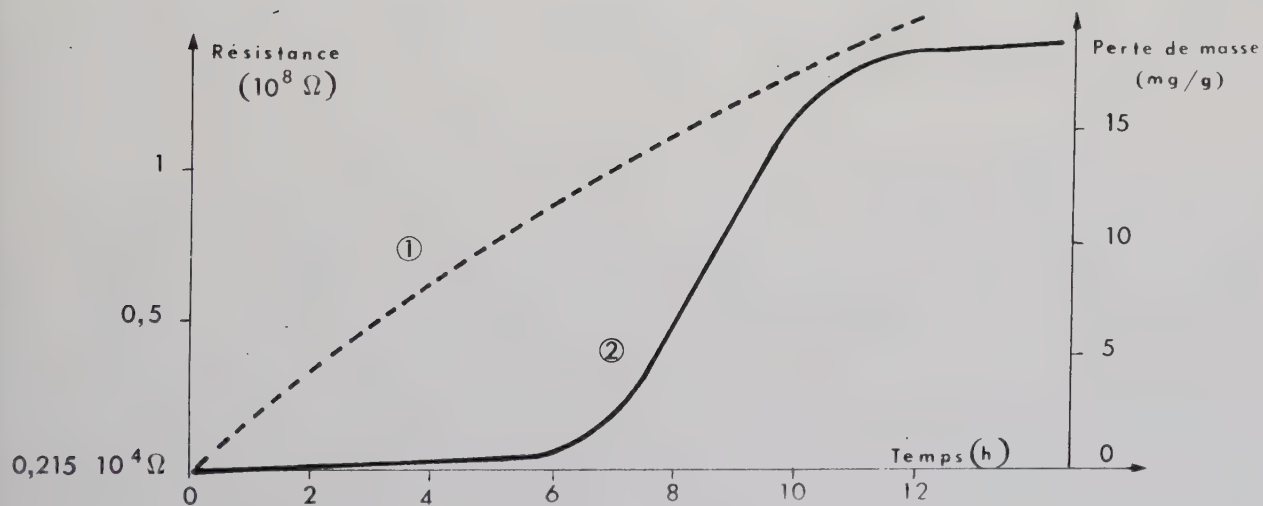


Figure - 16 : Action de l'hydrogène à 140°C. Pression de H_2 : 22 mm Hg.

Courbe ① : Perte de masse en fonction du temps.

Courbe ② : Variation de résistance en fonction du temps.

Pendant la deuxième étape, une teinte brune pourprée apparaît par points et s'étend progressivement à tout le solide. Cette coloration provient de la formation d'un oxyde inférieur. Le diagramme de diffraction X n° 3 figure 12 du produit final présente les raies correspondant aux deux principales équidistances 2,76 et 2,48 Å de γ Mn_2O_3 ou α Mn_3O_4 type haussmannite. L'examen par diffraction d'électrons confirme cette évolution.

La réorganisation cristalline, qui s'opère à la faveur de l'attaque réductrice, entraîne une diminution de la surface spécifique du solide (tableau VII).

La première étape correspond, comme à température ambiante, à la réduction superficielle du bioxyde. Nous avons attribué la diminution initiale de résistance à la chimisorption de CO et l'augmentation qui s'observe ensuite au changement de structure électronique superficielle engendré par la réduction du solide. Dans les conditions présentes de température, l'attaque réductrice s'effectue par combinaison directe de CO avec l'oxygène du bioxyde selon la réaction :



et n'est pas limitée, comme à 25° C, par la disparition progressive des individualités réactives en surface. La mobilité de l'oxygène du réseau assure le renouvellement des ions superficiels éliminés. La réduction gagne ainsi l'ensemble du composé, d'où l'importance des pertes de masse pendant cette première étape.

La deuxième étape correspond à la progression vers l'intérieur du solide de la phase réduite née en surface. Comme de nombreuses autres réductions, d'oxydes de nickel et de cuivre par exemple ⁽⁶⁰⁾, par CO ou H_2 , cette réduction de la forme γ en présence de CO serait une "réaction autocatalytique". Elle présente en effet les traits essentiels de ce type de réaction.

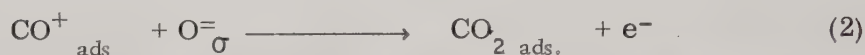
- Les courbes isothermes de perte de masse et de changement de résistance en fonction du temps sont à allure sigmoïdale. Toutefois les courbes gravimétriques ne permettent pas de bien observer l'accroissement de vitesse en fonction du temps, car la fraction principale de la perte de masse du solide se produit avant le début du processus autocatalytique. Par contre, comme la variation de résistance est importante au cours de la formation de l'oxyde inférieur, la conductivité est très sensible à ce phénomène d'autoaccélération.

- L'attaque chimique se développe à partir des centres actifs superficiels qui changent les premiers de couleur. Cette observation illustre la théorie de PAVLYU-CHENKO ⁽⁶¹⁾ sur le développement de la zone réactionnelle dans les processus autocatalytiques.

- La réduction engendre un oxyde inférieur qui, selon l'hypothèse d'ERO-FEEV ⁽⁶²⁾, catalyse la réaction et crée ainsi le phénomène autoaccélééré. A ce propos, on

peut remarquer que le processus autocatalytique observé sur les courbes de variation de résistance en fonction du temps est indépendant de l'agent réducteur utilisé. Nous l'avons observé lors de la désorption sous vide à 350° C du solide initial et nous le retrouvons par action de l'hydrogène à 140° C (figure 16). L'effet d'autoaccélération résiderait dans la transition structurale $\gamma \text{ MnO}_2 \longrightarrow \gamma \text{ Mn}_2\text{O}_3$ ou $\alpha \text{ Mn}_3\text{O}_4$. Cette remarque rejoint le point de vue de SAKOVITCH et BOLDYREV ⁽⁶³⁾, généralement admis à l'heure actuelle : la réaction autocatalytique est catalysée par le produit solide formé qui agirait par désorganisation du réseau cristallin initial au niveau du front d'attaque.

L'augmentation de la résistance de l'échantillon en présence de CO ne correspond pas au sens de l'échange électronique de la réaction :



La formation d'une phase solide moins oxydée, qui provoque la réorganisation du diagramme de bandes du solide, est évidemment responsable des phénomènes de conductivité. L'énergie d'activation de conduction, égale à 0,44 ev dans le composé avant traitement, s'élève à 0,73 ev au cours de l'action de CO. Cette valeur élevée d' E_c a déjà été obtenue par désorption thermique sous vide à 350° C du solide initial et caractériserait la présence de l'oxyde réduit $\gamma \text{ Mn}_2\text{O}_3$ ou $\alpha \text{ Mn}_3\text{O}_4$. Une nouvelle fois on constate que les variations de conductivité correspondent à des changements de phase cristalline et non à des effets de chimisorption.

Les observations structurales et de conductivité qui établissent la présence d'un oxyde réduit ne permettent pas de préciser si l'oxyde inférieur formé au cours de l'action de CO est $\alpha \text{ Mn}_3\text{O}_4$ ou $\gamma \text{ Mn}_2\text{O}_3$. La perte de masse du bioxyde en présence d'hydrogène prouve la possibilité d'une réduction jusqu'à Mn_3O_4 (tableau VII), mais, par action de CO, il semble que l'on s'arrête au stade intermédiaire Mn_2O_3 .

V - Conclusions

L'étude de l'adsorption des trois gaz CO_2 , O_2 et CO montre que :

1) L'adsorption irréversible de CO_2 est possible à 25° C sur une masse de contact débarassée partiellement du complexe carbonaté mais conservant intégralement son oxygène superficiel.

2) La chimisorption de l'oxygène s'effectue spontanément mais ses conséquences dépendent considérablement de la température.

A 25° C, la chimisorption du gaz ne s'observe que si le solide a été réduit lors d'un traitement antérieur. Les faibles variations observables correspondent à la récupération de l'oxygène par la surface du solide.

Au-dessus de 100° C, la chimisorption est suivie de la pénétration des ions oxygène dans le solide. Un équilibre d'oxydoréduction entre le réactif gazeux et la masse du solide tend à se substituer à l'équilibre d'adsorption.

3) L'adsorption de CO est suivie de réactions qui conduisent à la formation de CO_2 et entraînent la réduction du solide.

A 25°C , il se produit simultanément une adsorption irréversible de CO, la destruction totale du complexe carbonaté et une réduction superficielle du bioxyde conditionnée par la présence initiale du carbonate.

Au-dessus de 100°C , l'action de CO concerne l'ensemble du solide à cause de la mobilité de l'oxygène et entraîne la formation de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ selon un processus à allure autocatalytique.

Quelle que soit la température, l'attaque chimique du solide par l'oxyde de carbone affecte l'énergie d'activation de conduction. Les changements de conductivité ne correspondent pas à une fluctuation du nombre des porteurs de charges, mais à une modification du diagramme de bandes du solide.

L'étude qui vient d'être résumée souligne l'importance du seuil de mobilité de l'oxygène à 100°C et de la présence du complexe carbonaté superficiel initial sur les propriétés de la masse de contact.

CHAPITRE IV

ETUDE DES INTERACTIONS DES INDIVIDUALITES CHIMIQUES ADSORBEES A LA SURFACE DU BIOXYDE DE MANGANESE GAMMA

L'étude de l'adsorption de CO_2 , O_2 et CO a permis de définir les individualités chimiques adsorbées sur le bioxyde de manganèse γ . Nous examinerons maintenant les interactions qui se produisent entre les espèces chimiques présentes en phase adsorbée.

Pour connaître les divers processus d'interface résultant de la chimisorption des gaz de la réaction d'oxydation de CO on doit envisager, à priori, les six arrangements correspondant aux envois successifs des trois gaz : O_2 , CO et CO_2 :

- 1 : $\text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{CO}$
- 2 : $\text{O}_2 - \text{CO} - \text{CO}_2$
- 3 : $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{CO}_2$
- 4 : $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{O}_2$
- 5 : $\text{CO}_2 - \text{O}_2 - \text{CO}$
- 6 : $\text{CO}_2 - \text{CO} - \text{O}_2$

Le gaz carbonique ne s'adsorbe irréversiblement à 25°C que sur un bioxyde traité à 100°C . Nous ne prendrons donc pas en considération les séquences 5 et 6 qui offrent peu d'intérêt. Lorsque le bioxyde a été mis en présence de CO , il ne chimisorbe plus irréversiblement de gaz carbonique. Les séquences 3 et 4 sont donc identiques et se réduisent à la séquence : $\text{CO} - \text{O}_2$. La quantité d'oxygène qui peut s'adsorber sur le solide traité sous vide est faible et ne modifie pas de façon appréciable l'action ultérieure de CO . La séquence 2 sera donc laissée de côté.

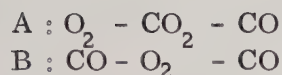
Dans ces conditions il reste à examiner le comportement du bioxyde selon les séquences $\text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{CO}$ et $\text{CO} - \text{O}_2$. En fait, il est intéressant de compléter cette dernière par une action ultérieure de CO . Nous étudierons donc les séquences :

TABLEAU VIII

Etude de la séquence O_2 - CO_2 - CO

Température de traitement (° C)	Variation de masse (mg/g)				Résistance de l'échantillon (Ω)	
	100	140	180	180 ⁺	180	180
Température d'étude de la séquence (° C)	25	25	25	60 ⁺	60	25
Etat initial du bioxyde O_2 CO_2 CO		+0,45	+0,60	+0,95	$0,600.10^4$	$0,180.10^5$
	+1,10	+0,65	+0,50	+1,25	$0,680.10^4$	$0,205.10^5$
	~4,10	-2,20	-0,80	-2,75	$0,260.10^5$	$0,225.10^5$
					$0,220.10^5$ $0,190.10^5$ $0,165.10^5$	
Action directe de CO à 25° C sur le bioxyde uniquement traité sous vide	-2,50	-0,90	négligeable		$0,155.10^5$	$0,120.10^5$

⁺ Les deux premières étapes de la séquence ont été effectuées à 60° C pour mieux reconstituer le complexe carbonaté. Par contre, l'action de CO , étape III, a été réalisée à 25° C pour pouvoir être comparée aux observations précédentes.



Dans ce but, les variations de masse et de résistance du bioxyde de manganèse ont été suivies, en fonction du temps, dans les conditions thermiques déjà définies dans l'étude de la chimisorption des gaz : d'abord à 25° C, pour différentes températures de traitement préalable du catalyseur, puis à 140° C.

I - Etude de la séquence $O_2 - CO_2 - CO$

A 25° C, la réactivité du bioxyde de manganèse vis-à-vis de CO dépend de la présence du carbonate à la surface du bioxyde. L'étude de la séquence $O_2 - CO_2 - CO$ va permettre de préciser les conditions et le processus de formation du complexe superficiel CO_3^- .

Etape I - Action de l'oxygène

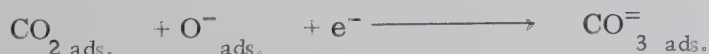
Nous avons vu que la chimisorption de l'oxygène est possible lorsque l'échantillon est oxydable dans les conditions expérimentales soit que le catalyseur ait été réduit pendant le traitement initial sous vide, soit que l'on opère au-dessus de 100° C, où intervient la migration des ions O^- vers l'intérieur du solide. Cette adsorption s'accompagne d'une faible diminution de la conductivité du bioxyde (tableau VIII).

Etape II - Chimisorption du gaz carbonique

Nous avons pu mettre en évidence une chimisorption de CO_2 , à température ambiante, sur des masses de contact dont l'oxygène superficiel n'a pas été éliminé, ou a été régénéré. Ainsi, l'adsorption irréversible de CO_2 est possible sur un échantillon de bioxyde traité sous vide à 100° C car l'oxygène de surface n'a pas été éliminé. Par contre, si le traitement préliminaire sous vide a eu lieu au-dessus de 100° C, il est nécessaire de faire subir au solide une oxydation superficielle préalable pour pouvoir observer la chimisorption de CO_2 . Ces faits établissent l'existence d'une combinaison entre l'oxygène superficiel et le gaz carbonique. La formation du complexe CO_3^- est fort probable. Elle s'effectuerait selon le schéma réactionnel suivant :



Toutefois, comme la chimisorption de CO_2 s'accompagne d'une augmentation de résistance (tableau VIII), on peut aussi envisager une combinaison du gaz carbonique avec un ion oxygène adsorbé :



Dans des conditions expérimentales comparables, KLIER et collaborateurs ont

proposé également un processus analogue de formation d'un complexe carbonaté sur un oxyde de nickel ⁽²⁾ et sur un bioxyde de manganèse ⁽³⁾.

Le gain de masse des échantillons de bioxyde, par suite de la chimisorption de CO_2 , est faible à température ambiante, mais devient plus sensible à 60°C (tableau VIII). Toutefois il demeure insuffisant pour permettre le calcul de l'énergie d'activation de la réaction.

A 100°C , l'adsorption irréversible de CO_2 ne se produit plus, par suite de l'instabilité du complexe carbonaté. Cette observation correspond aux conclusions de l'analyse des gaz provenant de la décomposition thermique du solide présentée dans le chapitre II.

La température de séchage du produit (60°C) est éminemment favorable à la formation du complexe carbonaté superficiel CO_3^- . Ce fait établi, nous avons cependant conservé les conditions de préparation données par GLEMSER ⁽²³⁾, afin d'assurer une reproductibilité convenable des différents échantillons.

Etape III - Action de l'oxyde de carbone

Lorsque l'on compare l'action de CO sur le bioxyde traité préalablement sous vide et au cours de l'étape III de la séquence A, des différences intéressantes apparaissent. Nous avons opéré avec deux échantillons désorbés à 180°C sous vide. Un échantillon a été recarbonaté par envois successifs d'oxygène et de gaz carbonique à 60°C , tandis que l'autre, servant de témoin, a été mis directement en présence de CO. Au cours de la réaction effectuée à température ambiante, deux faits significatifs sont apparus :

- la perte de masse, négligeable dans le cas du témoin est devenue sensible avec l'échantillon carbonaté (courbe 2 figure 17 A) ;
- la résistance du produit n'est restée fonction monotone décroissante du temps que dans le cas du témoin. Lorsque le carbonate superficiel était présent, l'influence des réactions (2), (3) et (5) se manifestait par une augmentation de résistance en fin de réaction (courbe 2 figure 17 B).

Les faits précédents soulignent à nouveau l'influence du carbonate superficiel sur la réactivité du bioxyde vis-à-vis de CO. Ils montrent également que l'augmentation de résistance en fin d'action de CO (courbe 2 figure 27 B) est liée à la réduction superficielle du bioxyde, ainsi que nous l'avions déjà observé (chapitre III page 40).

II - Etude de la séquence $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{CO}$

Cette séquence représente le mécanisme théorique le plus simple de l'oxydation catalytique de CO. Or la combinaison de l'oxyde de carbone chimisorbé avec les ions oxygène de la surface du bioxyde γ permet de supposer que ce mécanisme intervient, d'où l'importance fondamentale de son étude.

Figure - 17 A : Courbes de perte de masse du bioxyde en fonction du temps.

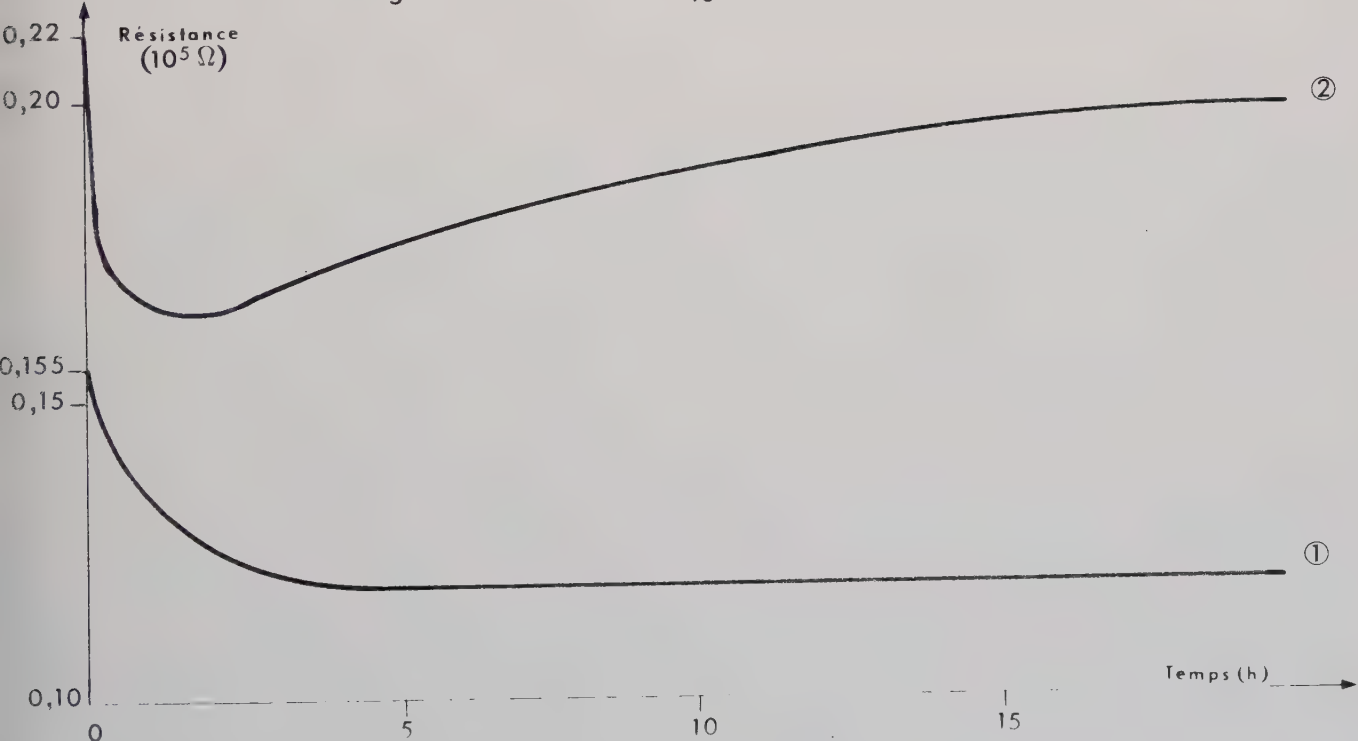
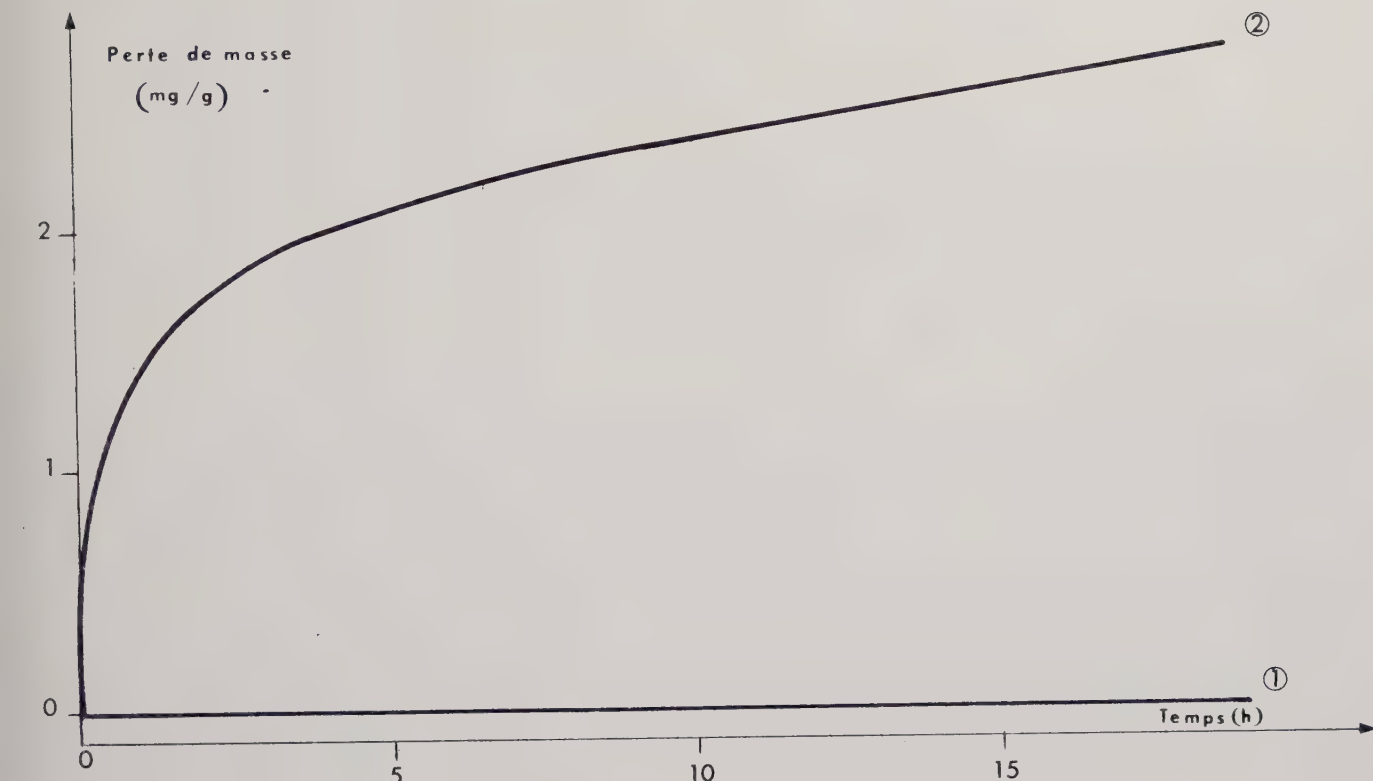


Figure - 17 B Courbes de variation de la résistance du bioxyde en fonction du temps.

Figures - 17

Action de l'oxyde de carbone à 25°C. Etape III de la séquence $O_2 - CO_2 - CO$. Pression de CO : 4 mm Hg.

① : Echantillon témoin, traité sous vide à 180°C, débarrassé du carbonate superficiel.

② : Echantillon où le complexe carbonaté superficiel a été régénéré après traitement sous vide à 180°C.

Etape I - Action de l'oxyde de carbone

Nous avons vu au chapitre III que l'action de CO provoque toujours une réduction du bioxyde, plus ou moins profonde selon la température d'étude. Si la réoxydation du solide est possible dans les conditions expérimentales, la séquence B peut représenter le mécanisme réactionnel même de l'oxydation de CO.

Etape II - Action de l'oxygène

Alors que le gain de masse par chimisorption d'oxygène sur un échantillon désorbé sous vide était faible, parfois difficile à discerner à la balance de McBain, il devient toujours appréciable, même à température ambiante, lorsque l'introduction d'oxygène (étape II) suit l'action de CO (étape I).

L'adsorption du gaz est toujours accompagnée d'une diminution sensible de la résistance du solide.

L'importance relative des gains de masse et des changements de résistance, au-dessus de 100° C et à 25° C, nous conduit à analyser les phénomènes dans ces conditions différentes de température.

A 25° C

Après action de CO à 25° C, le gain de masse par chimisorption d'oxygène est constant et indépendant de la température du traitement préliminaire sous vide de la masse de contact (tableau IX). On peut supposer que l'on régénère ainsi l'oxygène superficiel éliminé précédemment, mais la simple hypothèse d'une chimisorption dissociante de l'oxygène est insuffisante pour interpréter les deux faits suivants :

a) Absence de désorption de CO₂

Les individualités réactives CO⁺ présentes en surface ont certainement tendance à réagir avec l'oxygène qui apparaît maintenant en phase adsorbée. Pourquoi n'observe-t-on pas de désorption de CO₂ ?

b) Inertie réactionnelle du solide traité envers CO₂

Selon les conclusions de l'étude de la séquence O₂ - CO₂ - CO, la surface réoxydée est devenue propice à la chimisorption de CO₂. Pourquoi n'observe-t-on pas de fixation de CO₂ ?

D'après a, on doit exclure la réaction (2) de formation directe de gaz carbonique en contradiction avec les faits expérimentaux.



Toutefois, d'après b, on doit supposer que l'oxygène adsorbé s'est combiné avec CO⁺. Comme il est peu probable que la molécule d'oxygène réagisse avec CO⁺ sans dissociation préalable, on doit envisager, entre les ions oxygène et les individualités CO⁺,

TABLEAU IX

Variations de masse par chimisorption de CO et de O₂
selon la séquence CO - O₂ - CO

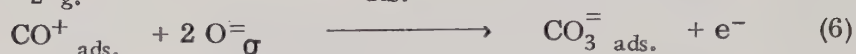
Température de traitement du bioxyde (° C)	Gaz	Pression (mm Hg)	Temps de réaction (h)	Température de réaction (° C)	Variation de masse du catalyseur (mg/g)
25	CO	4	140	25	- 14,2
	O ₂	10	50	25	+ 2,6
	CO	7	20	25	- 2,7
100	CO	8,2	23	25	- 2,5
	O ₂	11,5	50	25	+ 2,4
	CO	5	21	25	- 2,3
140	CO	5	90	25	- 0,90
	O ₂	12	70	25	+ 2,7
	CO	10	50	25	- 2,9
180	CO	9	25	25	négligeable
	O ₂	3,5	50	25	+ 2,10
	CO	17	25	25	- 2
100	CO	17	100	100	- 24
	O ₂	17	100	100	+ 12,3
	CO ₂	15	100	100	- 24,7
140	CO	20	100	140	- 59,5
	O ₂	21	100	140	+ 43
	CO ₂	24	100	140	- 45
180	CO + CO ₂	20; 20	24	25	- 0,40
	O ₂ + CO ₂	20; 20	24	25	+ 2,90
	CO + CO ₂	20; 20	24	25	- 3,00

TABLEAU X

Changements de la conductivité par chimisorption de CO et O₂
selon la séquence CO - O₂ - CO

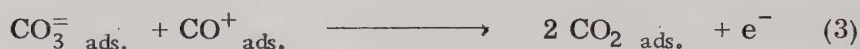
Température de traitement du bioxyde (° C)	Température de réaction (° C)	Gaz	Résistance initiale (Ω)	Valeur du minimum par action de CO (Ω)	Temps de passage au minimum (mn)	Résistance finale (Ω)	Temps de réaction (h)	Energie d'activation de conduction (ev)
25	25	CO	0,68.10 ⁵	0,35.10 ⁶	90	0,85.10 ⁶	50	
		O ₂	0,85.10 ⁶			0,65.10 ⁶	150	
		CO	0,65.10 ⁵	0,575.10 ⁶	120	0,82.10 ⁶	100	
180	25	CO	0,14.10 ⁴	pas de minimum		0,122.10 ⁴	20	
		O ₂	0,122.10 ⁴			0,115.10 ⁴	20	
		CO	0,215.10 ⁴	0,108.10 ⁴	100	0,125.10 ⁴	100	
100	100							
		CO	0,14.10 ⁴	0,10.10 ⁴	3	0,40.10 ⁷	100	
		O ₂	0,40.10 ⁷			0,22.10 ⁵	100	
		CO	0,22.10 ⁵	0,16.10 ⁵	43	0,35.10 ⁸	100	
140	140	CO	0,35.10 ³	0,33.10 ³	3	0,115.10 ⁸	100	0,76
		O ₂	0,115.10 ⁸			0,24.10 ⁵	120	0,44
		CO	0,24.10 ⁵	0,20.10 ⁵	30	0,68.10 ⁷	100	0,76

une combinaison différente de CO_2 . La formation d'un carbonate semble plausible. La fixation de l'oxygène se ferait en deux étapes :



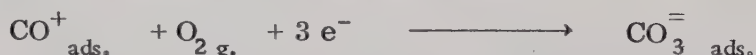
La chimisorption ultérieure de CO_2 est impossible parce que les ions oxygène sont déjà entrés en combinaison dans les complexes carbonatés. En effet, la quantité d'oxygène qui se fixe ($0,8 \cdot 10^{-4}$ mole/g) est nettement inférieure à la quantité de CO^+ ($2,1 \cdot 10^{-4}$ mole/g) qui reste adsorbé sur un échantillon traité initialement sous vide à 25°C .

Puisque la réaction (2) est à rejeter, on doit reconsidérer le mécanisme de l'action de CO à 25°C . Compte tenu de ce fait et de l'influence du carbonate superficiel sur la réactivité chimique du bioxyde envers CO nous proposons le schéma suivant :



Si les ions carbonate initiaux ont été éliminés, la réaction (3) ne se produit pas et la réactivité de l'oxygène superficiel diminue considérablement.

La chimisorption de l'oxygène sur le solide réduit au cours de l'étape I de la séquence correspond à la réaction globale :



Le transfert de charges devrait provoquer une diminution de la semi-conductivité de type n du bioxyde γ . L'augmentation de conductivité observée expérimentalement (tableau X) ne concorde pas avec cette prévision mais, par contre, correspond bien à un effet inverse de celui provoqué par action de CO . A nouveau, les phénomènes d'oxydoréduction mis en jeu ont une influence prépondérante sur les variations de résistance du solide.

A 100 et 140°C

La chimisorption de l'oxygène ne s'accompagne toujours pas de désorption de CO_2 . Mais on ne peut plus invoquer la formation d'un complexe carbonaté, instable au-dessus de 100°C , pour justifier l'absence de CO_2 en phase gazeuse. Dans les conditions thermiques actuelles, toute forme adsorbée de CO doit engendrer, au cours de l'étape I, une molécule de CO_2 . La formation ultérieure de CO_2 est donc rendue impossible par l'absence de CO^+ . Dans l'étape II, l'oxygène arrive au contact d'une surface réduite mais propre. Il ne peut que se chimisorber.

Les ions $\text{O}^=$ créés par chimisorption dissociante des molécules d'oxygène ont

Figure - 18 A Courbe de gain de masse en fonction du temps.

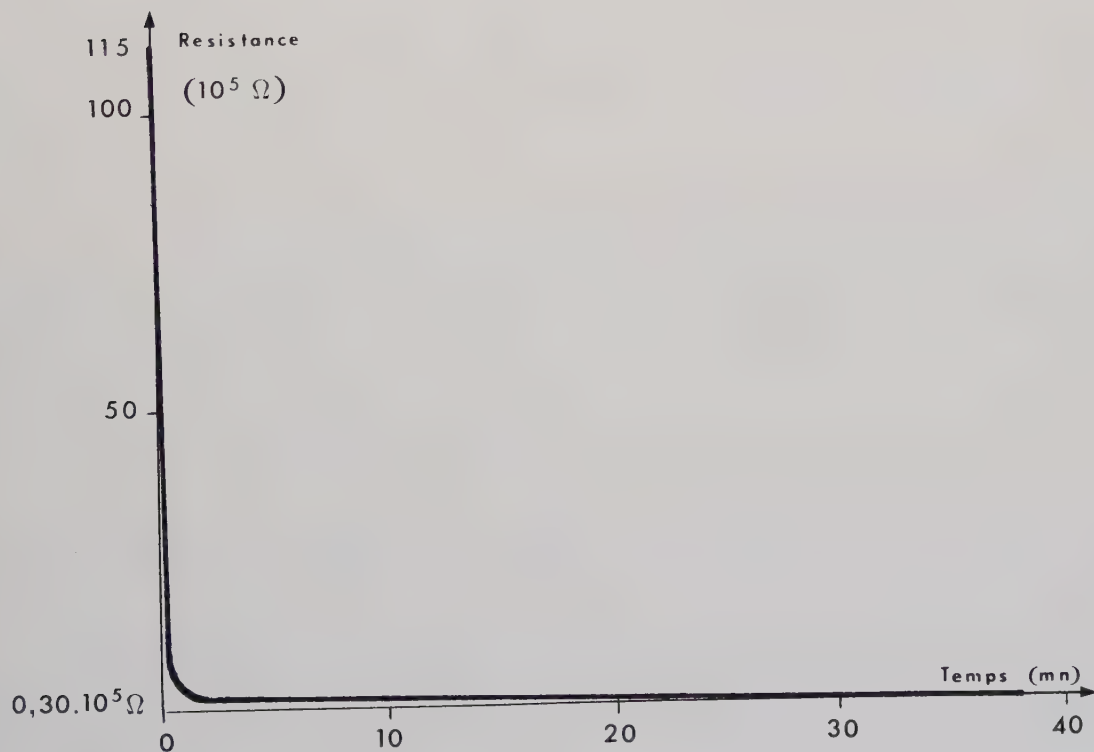
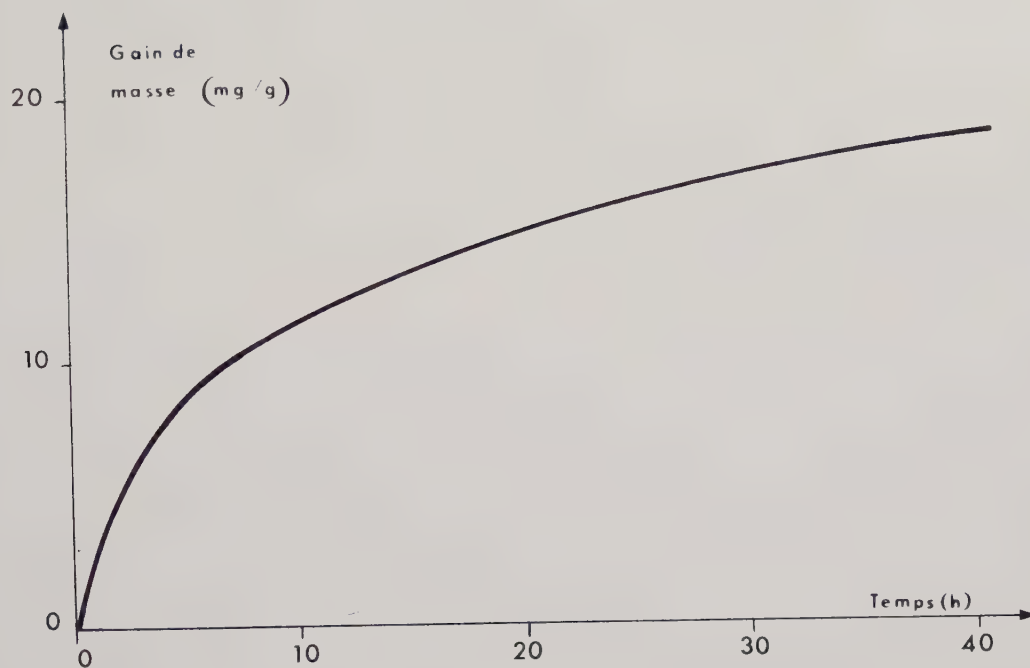


Figure - 18 B: Courbe de diminution de résistance en fonction du temps.

Figures - 18: Action de l'oxygène à 140°C - Etape II de la séquence CO - O₂ - CO

- Pression de O₂ : 21 mm Hg.

la faculté de migrer vers l'intérieur du réseau. On peut donc envisager la régénération de la forme γ initiale si l'oxyde réduit, formé par action de CO, est réoxydable.

Le gain de masse, la diminution de résistance et l'évolution structurale du solide en présence d'oxygène prouvent que le solide se réoxyde.

Les variations de masse (tableau IX, figure 18 A) et de résistance (tableau X, figure 18 B) sont comparables par leur importance à celles observées en présence de CO. Il n'apparaît pas d'effet autocatalytique (figure 18 A). La courbe de gain de masse en fonction du temps suit dans son ensemble l'équation d'Elovitch, mais la transformée linéaire se scinde en deux droites. La diminution de résistance est extrêmement rapide.

L'examen par diffraction X et par diffraction d'électrons montre que le solide traité par l'oxygène à 140° C est mal cristallisé. Son diagramme de Debye (n° 6 figure 12) ne présente qu'une raie large de distance réticulaire 2,48 Å, correspondant à la présence résiduelle de γ Mn_2O_3 ou α Mn_3O_4 . En diffraction d'électrons, où se révèle mieux la structure superficielle du produit, on constate la régénération de la forme γ MnO_2 , caractérisée par ses distances réticulaires 2,42 - 2,11 1,63 et 1,39 Å. On peut en conclure que la réoxydation est incomplète au sein de la masse de contact car la migration de l'oxygène doit être lente en fin de réaction, ce qui ne permet pas le retour complet à l'état initial.

Par action de CO (étape I), la formation de l'oxyde inférieur entraîne une augmentation de l'énergie d'activation de conduction de 0,44 à 0,73 ev. Au cours de l'étape II, la chimisorption d'oxygène engendre une variation équivalente de sens inverse. L'énergie d'activation de conduction du solide réoxydé reprend la valeur initiale de 0,44 ev.

En résumé, on peut considérer que l'oxyde réduit, formé au cours de l'action de CO, est réoxydable en γ MnO_2 . Toutefois, à ce stade de la séquence B, il est possible qu'il reste des traces d'un oxyde de manganèse, inerte vis-à-vis de l'oxygène, mais en trop faible quantité ou trop mal cristallisé pour être décelé par diffraction d'électrons.

Etape III - Action de l'oxyde de carbone

Dans tous les domaines, la deuxième intervention de CO de la séquence B se développe comme la première.

A 25° C, on note que la perte de masse du bioxyde en présence de CO compense le gain précédent dû à la chimisorption de l'oxygène (tableau IX, figure 19 A). Comme lors de la première étape, la résistance de l'échantillon décroît d'abord, passe par un minimum, puis augmente en fin de réaction. La variation globale se traduit par une augmentation de résistance qui compense exactement la diminution apparue au cours de l'étape II, du fait de la chimisorption d'oxygène (tableau X, figure 19 B).

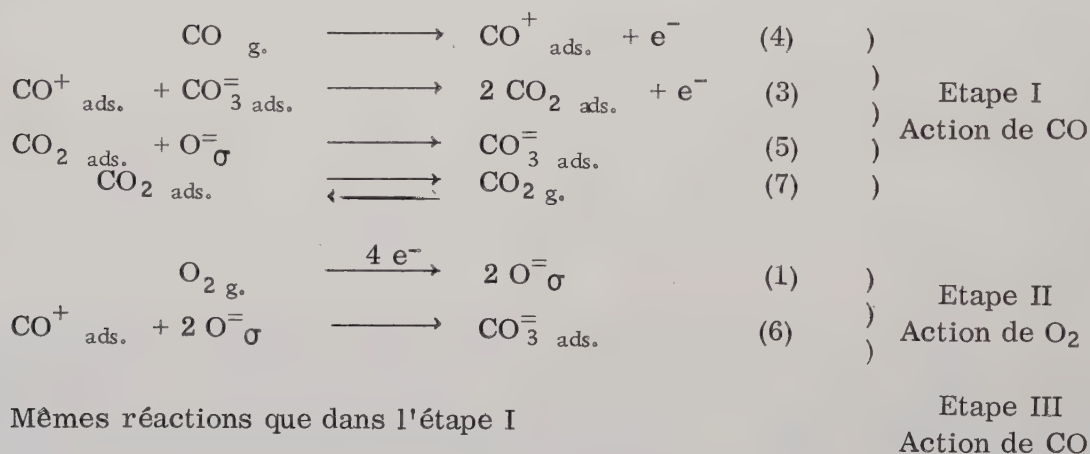
Au-dessus de 100° C, la perte de masse due à la réduction du solide en présence

de CO compense sensiblement le gain qui s'était produit par chimisorption d'oxygène. La réversibilité des variations de résistance n'est pas réalisée. A 140° C, on observe une augmentation de $21,5 \cdot 10^6$ à $68 \cdot 10^6 \Omega$ entre la fin de l'étape I et la fin de l'étape III (tableau X, figure 20 B). Le processus autocatalytique se manifeste au cours de l'étape III, comme lors de la première réduction du bioxyde par CO (figure 20 A).

Perspectives d'ensemble sur la séquence CO - O₂ - CO

Les variations gravimétriques et les changements de conductivité, qui accompagnent les adsorptions successives des réactifs CO et O₂, correspondent surtout à des variations en sens inverse du degré d'oxydation du manganèse.

A température ambiante, la réversibilité des variations est totale (figures 19 A et 19 B). Le cycle d'oxydo-réduction du catalyseur se déroule intégralement en surface et par l'intermédiaire d'un complexe carbonaté. On peut le traduire par les équations réactionnelles suivantes :



Au-dessus de 100° C, le cycle ne s'effectue plus par l'intermédiaire du complexe carbonaté, instable dans ces conditions de température, mais par interaction directe entre les ions oxygène et l'oxyde de carbone qui s'adsorbe.

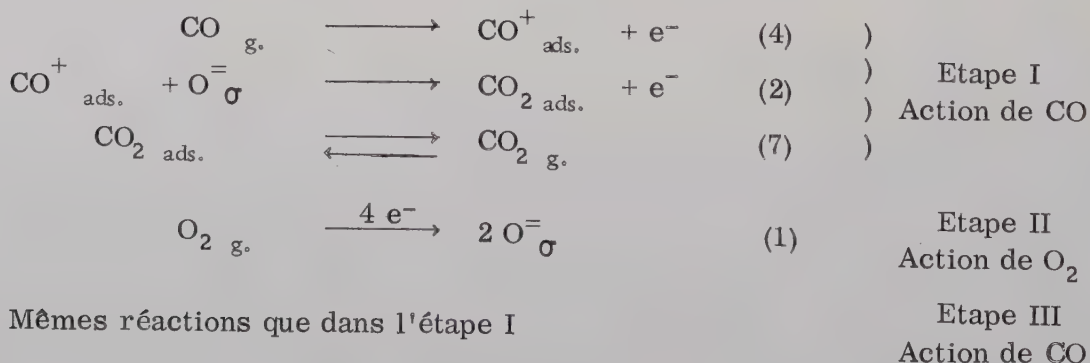


Figure - 19 A : Variation de masse

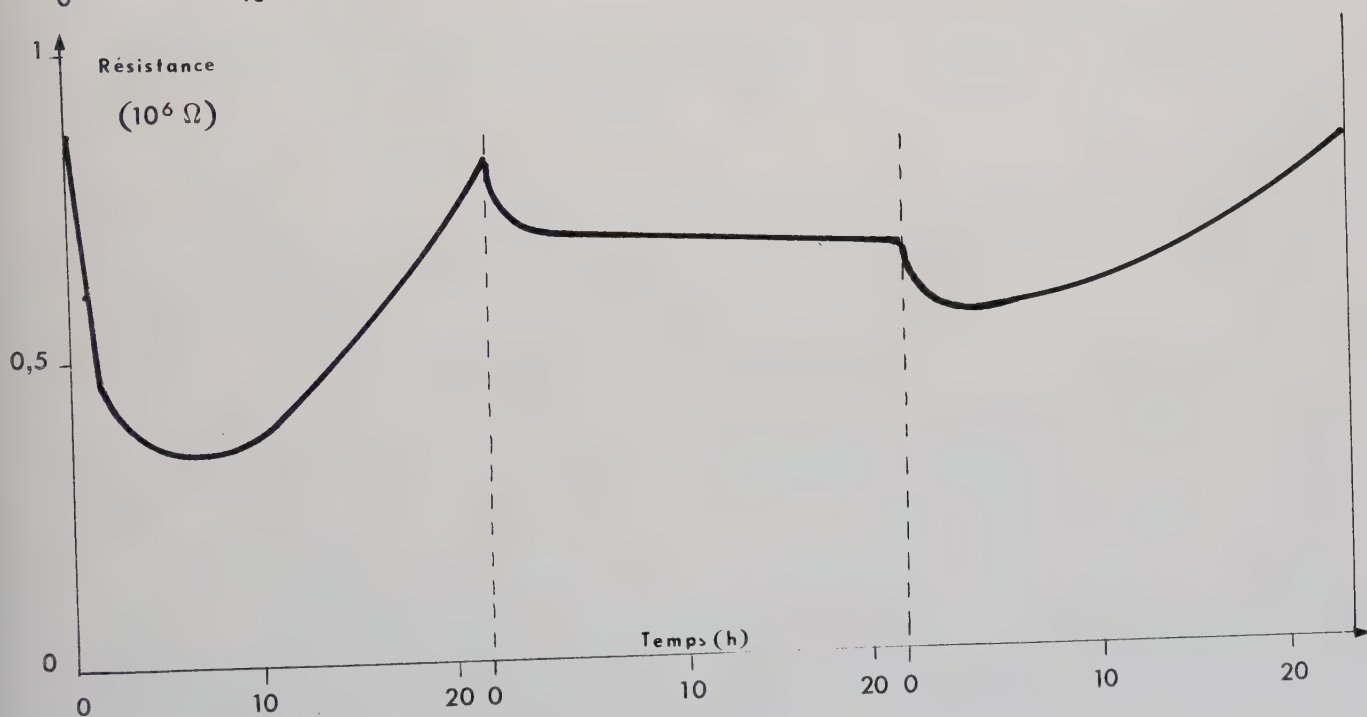
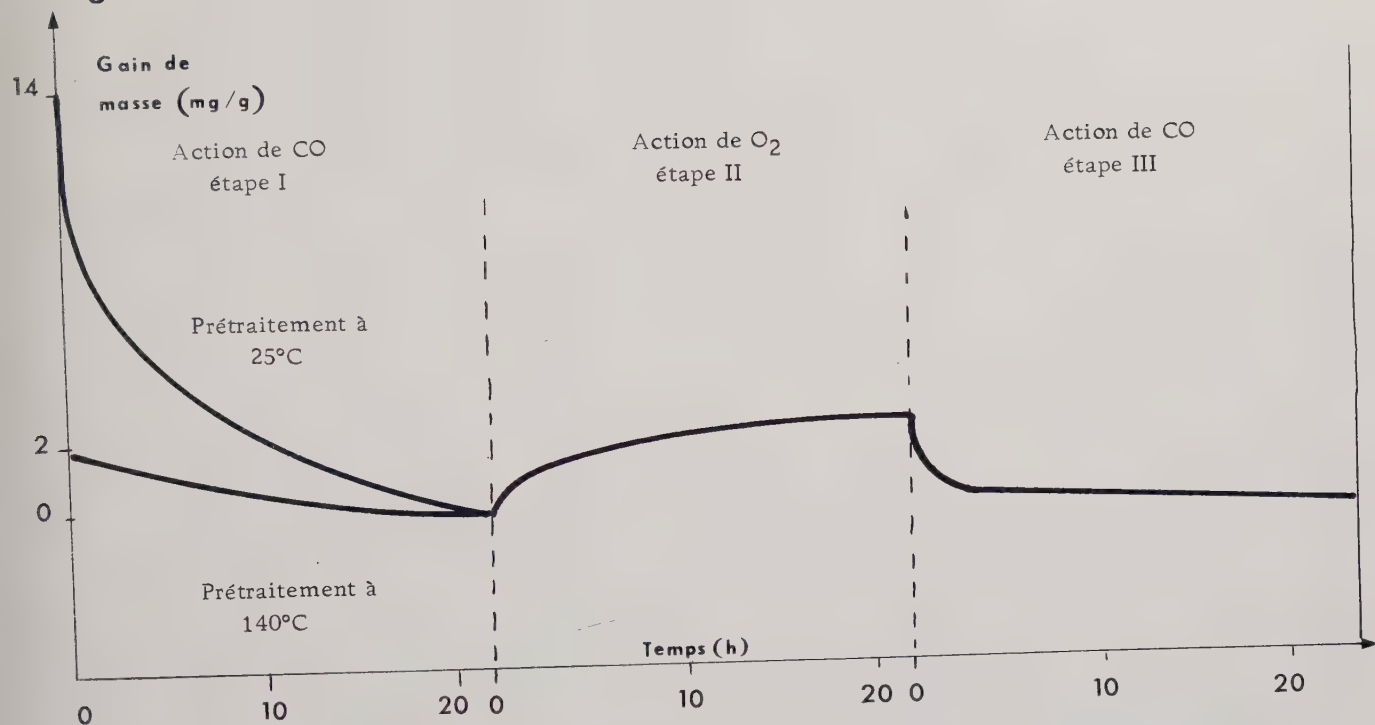


Figure - 19 B : Variation de résistance

Figures - 19 : Variations de masse et de résistance selon la séquence CO - O₂ - CO à 25°C.

Figure - 20 A : Variation de masse.

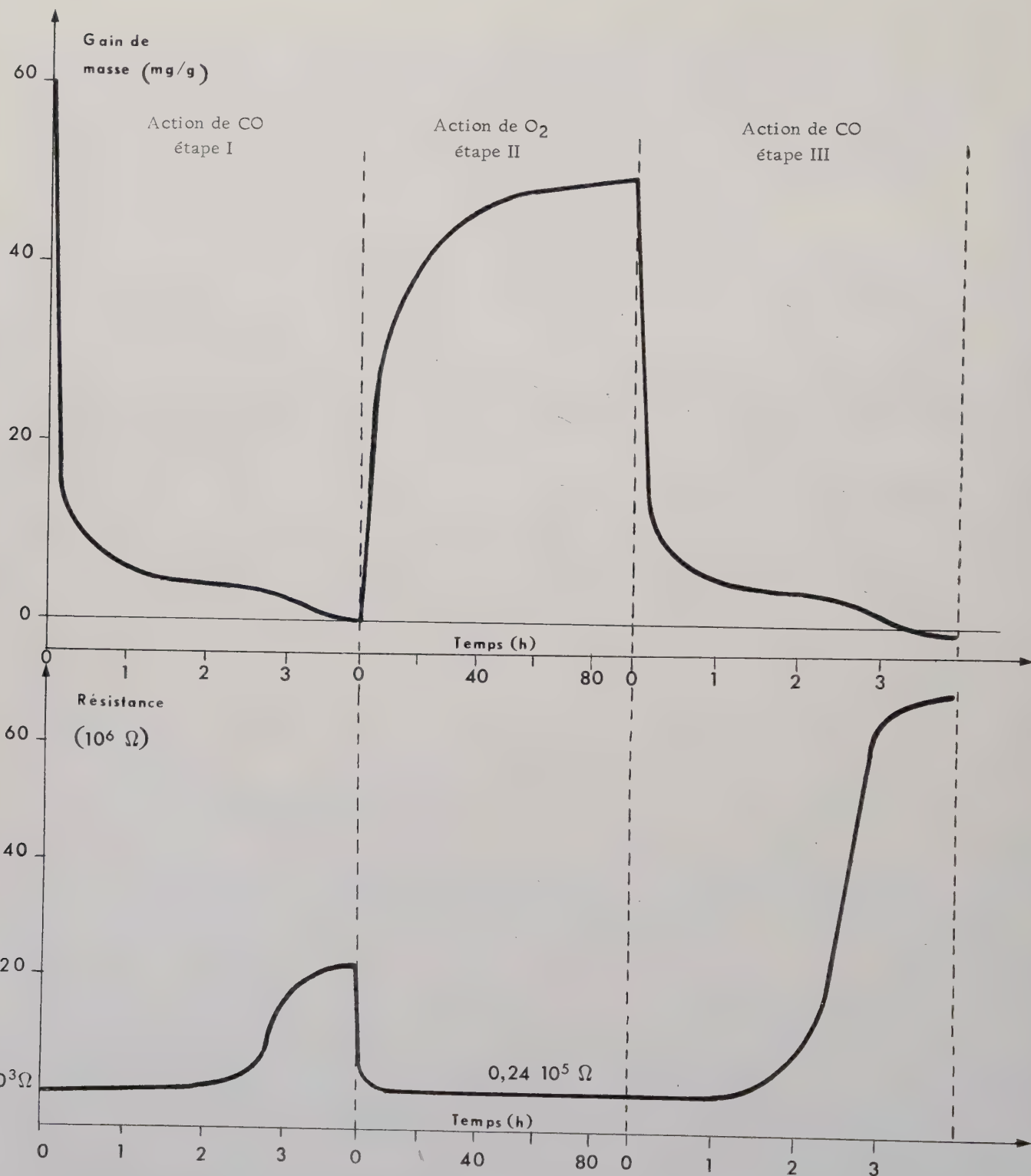


Figure - 20 B Variation de résistance.

Figures - 20 : Variations de masse et de résistance selon la séquence CO - O₂ - CO à 140°C.

Par suite de la mobilité de l'oxygène du réseau, l'ensemble du solide peut participer au cycle, d'où l'ampleur des variations de masse et de résistance. La réversibilité du cycle semble imparfaite (figures 20A et 20 B), le bioxyde initial se réduit progressivement, peut-être par formation d'un oxyde inférieur non réoxydable.

La mobilité de l'oxygène du réseau permet une réorganisation cristalline progressive qui s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique de la masse de contact (tableau XI).

TABLEAU XI

	MnO ₂ initial	CO	O ₂	CO
Surface spécifique (m ² /g)	260	254	235	213

III - Etude de la chimisorption des réactifs en présence de CO₂

Après l'analyse des interactions par envois successifs des réactifs gazeux et afin de se rapprocher progressivement des conditions de la réaction catalytique, il nous a paru intéressant d'examiner la séquence B : CO, O₂, CO en présence de CO₂.

1) Travaux antérieurs

L'influence du gaz carbonique sur les réactions entre l'oxyde de carbone et le bioxyde de manganèse a suscité divers travaux, où il apparaît que le gaz carbonique présent dans la phase gazeuse a une double action :

- il entrave la chimisorption de l'oxyde de carbone ⁽⁶⁴⁾
- il diminue la vitesse de réduction du bioxyde par CO ⁽⁶⁵⁾. Ce résultat, obtenu à 350° C, doit toutefois être considéré avec beaucoup de réserve. En effet, à cette température, la vitesse de la réaction peut être déterminée, non par la réduction de MnO₂ en Mn₂O₃, mais par celle de Mn₂O₃ en Mn₃O₄.

2) Résultats expérimentaux

Mode opératoire

L'étude de l'adsorption de CO et de O₂, en présence de CO₂, au-dessus de 100° C paraît a priori peu intéressante, car l'adsorption de CO₂ est très faible. Nous avons opéré à température ambiante avec un échantillon de bioxyde désorbé à 180° C, afin d'éliminer l'influence du carbonate superficiel pendant la première intervention de CO.

Chaque étape de la séquence B se déroule en trois temps :

- introduction de CO_2 sous une pression voisine de 20 mm Hg ;
- envoi du réactif, CO ou O_2 , sous une pression de 20 mm Hg, qu'on laisse 24 heures ;
- évacuation des gaz et désorption de la masse de contact par mise sous vide.

Les essais ont été effectués avec la balance de McBain.

Etude cinétique

L'analyse des courbes gravimétriques obtenues (figures 21 et 22) est significative.

- L'introduction du réactif provoque une désorption instantanée, mais temporaire, du gaz carbonique, qui se réadsorbe ensuite plus lentement pendant la période d'action du réactif.

- L'adsorption du réactif, CO ou O_2 , se manifeste par une variation de la masse de l'échantillon de bioxyde γ . Le décalage d'ordonnée ab révèle une perte de masse en présence de CO et un gain de masse en présence de O_2 .

- Les variations de masse après 24 heures de réaction sont comparables à celles observées en l'absence de CO_2 pour un échantillon traité préalablement à 180°C (tableau IX). La perte de masse par action de CO au cours de l'étape I est très faible, ce qui correspond au comportement du bioxyde désorbé à 180°C . La chimisorption d'oxygène, possible sur le produit traité par CO, se traduit par un gain de masse de 2,9 mg/g (tableau IX, figure 21) au terme de l'étape II. L'intervention de CO, au cours de l'étape III, provoque l'élimination de cet oxygène chimisorbé, d'où la perte de masse de 3 mg observée (tableau IX, figure 22).

Interprétation. Discussion

Ces faits démontrent que la présence du gaz carbonique n'a aucune influence sur le taux de chimisorption des réactifs à température ambiante.

Par contre, il est possible que le gaz carbonique ralentisse la vitesse de la chimisorption de CO. Cette chimisorption étant suivie, sur la masse de contact étudiée, d'une réduction du solide avec formation de CO_2 , il n'a pas été possible de vérifier ici cette hypothèse.

L'influence de la pression de CO_2 peut également se manifester sur la vitesse de la réaction catalytique par l'intermédiaire des réactions superficielles (3) et (5). Cette éventualité sera examinée dans l'étude cinétique de l'oxydation de CO.

IV - Conclusions

L'étude de la séquence $\text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{CO}$ a permis de préciser les conditions de formation du carbonate superficiel. Le gaz carbonique réagit sur les ions oxygène

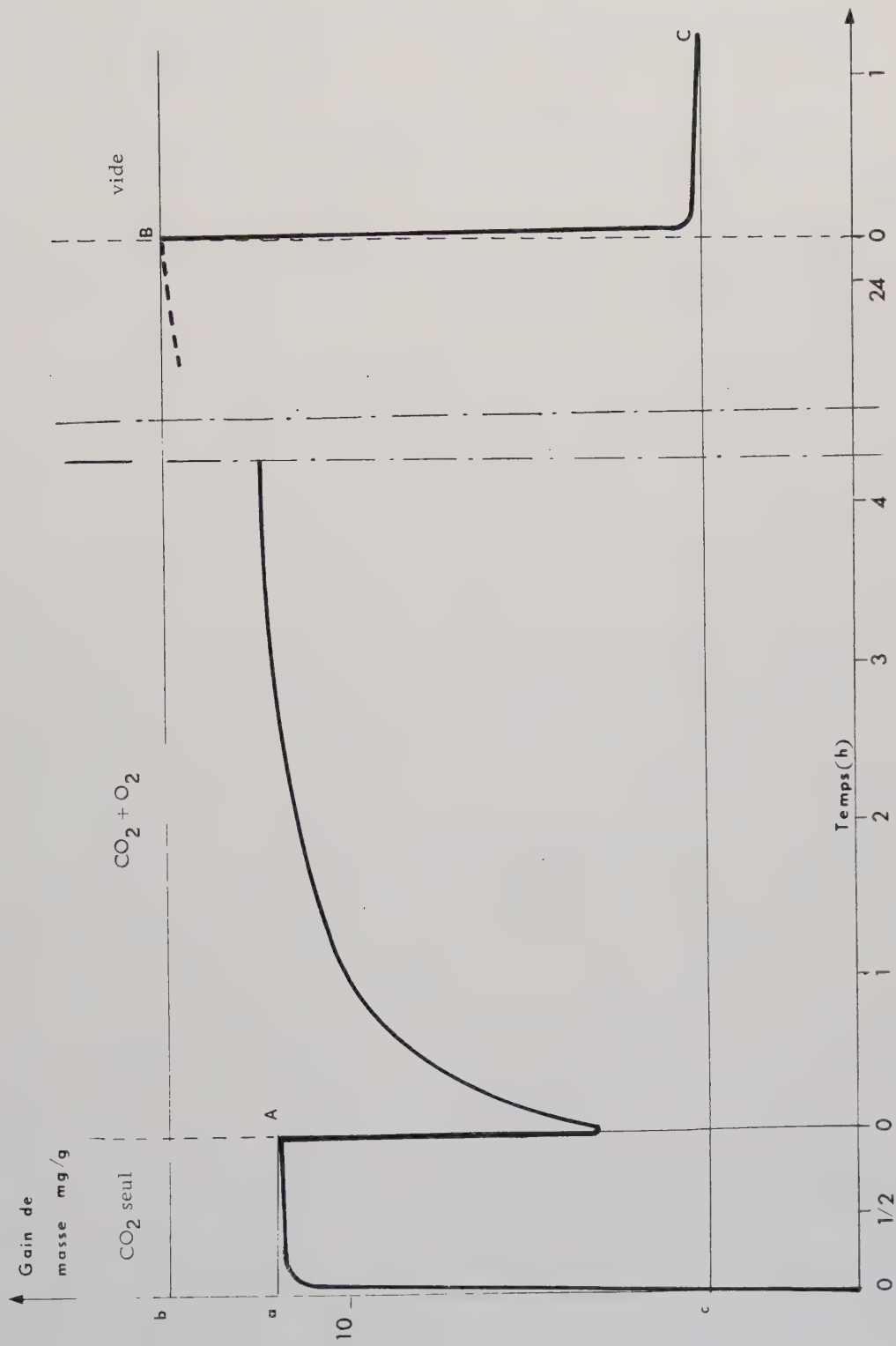


Figure - 21: Action de l'oxygène en présence de CO_2 - Etape II de la séquence $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{CO}$

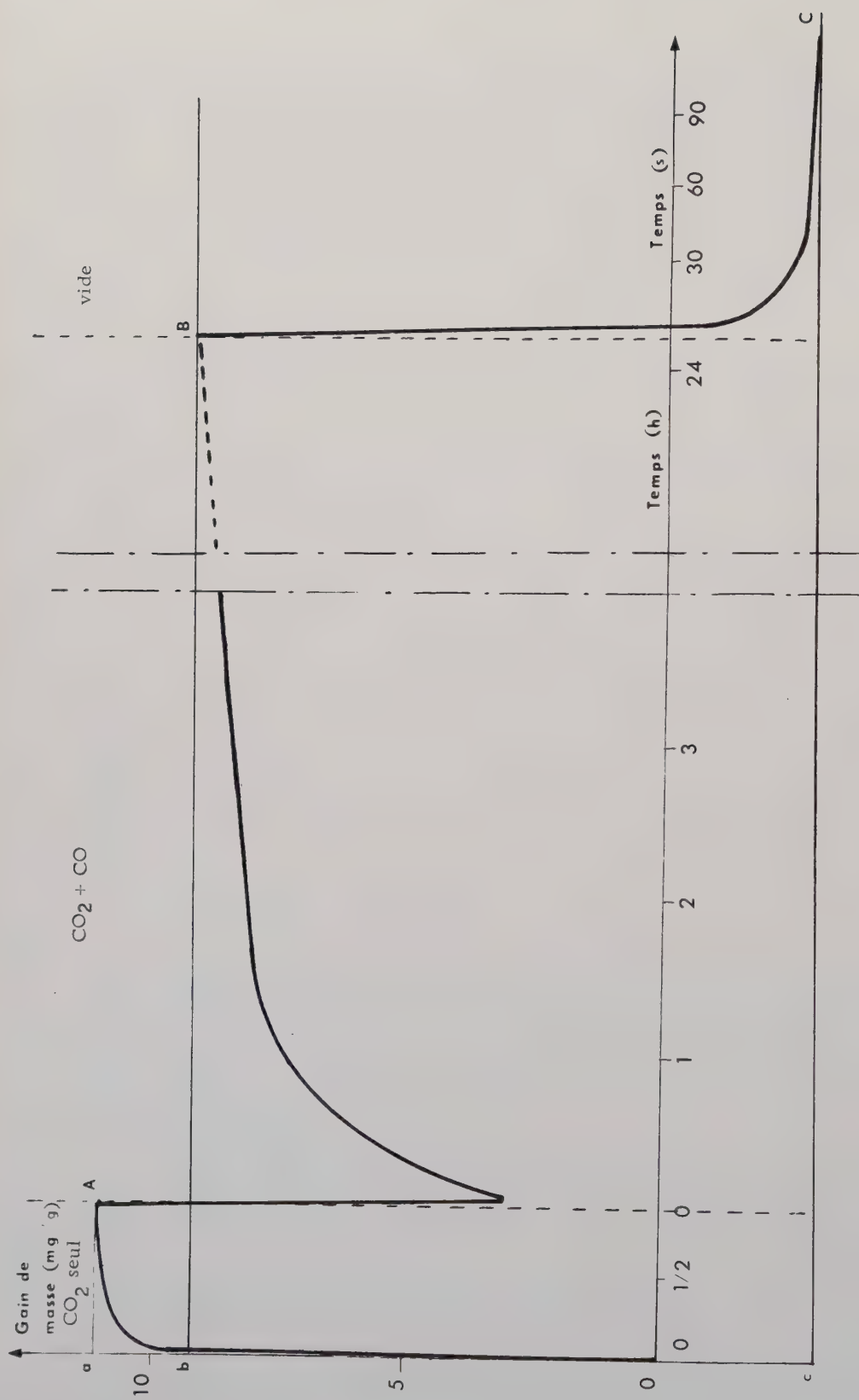


Figure - 22 . Action de CO en présence de CO_2 - Etape III de la séquence $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{CO}$

CHAPITRE V

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE AU CONTACT DU BIOXYDE DE MANGANESE GAMMA

L'étude des processus d'interface résultant de l'adsorption des gaz CO, O et CO sur le bioxyde de manganèse γ laisse prévoir un processus d'oxydation de CO par oxydoréduction de la surface du solide. Toutefois, nous avons été amenés à envisager deux mécanismes distincts selon la température :

- en dessous de 100° C, l'oxydation de CO s'effectuerait par l'intermédiaire du carbonate superficiel ;

- au-dessus de 100° C, à cause de l'instabilité du carbonate et de la mobilité de l'oxygène de la forme γ , l'oxydation de CO procéderait par oxydations et réductions successives directes de la surface du solide.

L'étude que nous allons développer maintenant a consisté essentiellement à vérifier ces prévisions.

I - Généralités sur l'étude expérimentale

L'allure des courbes de variation de pression en fonction du temps dépend à la fois de la température de travail et des conditions de traitement sous vide du solide.

Considérons des masses actives désorbées sous vide poussé pendant 48 heures. Sur de tels catalyseurs, la réaction évolue différemment de part et d'autre du seuil thermique de mobilité de l'oxygène du solide.

En dessous de 100° C, la vitesse de la combustion diminue progressivement jusqu'à une valeur constante (courbe 1 figure 23 B).

Au-dessus de 100° C, dans le cas d'un mélange à excès d'oxygène, un régime

transitoire à allure autocatalytique précède l'établissement d'une évolution à vitesse constante (courbe 1 figure 23 A). S'il y a excès de CO, la réaction catalytique ne se produit pas.

Pour une même température de travail, l'allure des courbes de variation de pression en fonction du temps varie considérablement avec les conditions du traitement initial du catalyseur. On distingue deux types de courbes. Le premier, à régime transitoire (courbes 1, figures 23 A et 23 B), s'observe avec un catalyseur longuement désorbé sous vide poussé. Le deuxième type, où la vitesse est constante dès le début, s'obtient avec une masse de contact peu désorbée ou remise en circuit après évacuation rapide du mélange réactionnel au terme d'un premier essai.

Le régime transitoire à vitesse variable, autocatalytique ou non, correspond à une activité catalytique vive mais instable de la masse de contact. La réaction à vitesse constante, qui lui succède, traduit l'activité du solide stabilisé. Celle-ci sera seulement prise en considération pour rechercher les caractéristiques de la réaction :

- énergie d'activation
- influence de la composition initiale du mélange gazeux.

Lorsqu'on travaille en présence d'un piège à azote liquide, la tension de vapeur saturante du gaz carbonique devient inférieure à 10^{-1} mm Hg, ce qui élimine pratiquement toute influence de ce gaz. Pour un volume v d'oxygène qui entre en réaction, on observe une diminution de la pression correspondant à $3v$. Par contre, si l'on ne piège pas le gaz carbonique, la variation de pression est seulement proportionnelle au volume v d'oxygène qui se combine avec l'oxyde de carbone. Pour comparer les vitesses réactionnelles, en présence et en l'absence de CO, nous avons tenu compte du facteur de proportionnalité : 3. Dans le tableau XII les vitesses de diminution de pression mesurées en présence de gaz carbonique ont été multipliées par trois.

II - Caractéristiques de la réaction catalytique

1) Ordre global au cours du temps

Lorsque "l'activité stable" de la masse de contact s'est établie, la diminution de pression est proportionnelle au temps et le système évolue à vitesse constante jusqu'à un taux de transformation voisin de 90 %. L'ordre global de la réaction est donc nul, ce qui implique que l'étape déterminante du processus d'oxydation catalytique est une réaction entre espèces adsorbées, la surface du solide étant constamment saturée par les réactifs gazeux.

La vitesse de la réaction se définit par la pente de la droite MN (courbes 2 des figures 23 A et 23 B) proportionnelle à la variation de pression par unité de temps. Nous exprimerons cette vitesse en millimètres de mercure par heure (mm Hg/h).

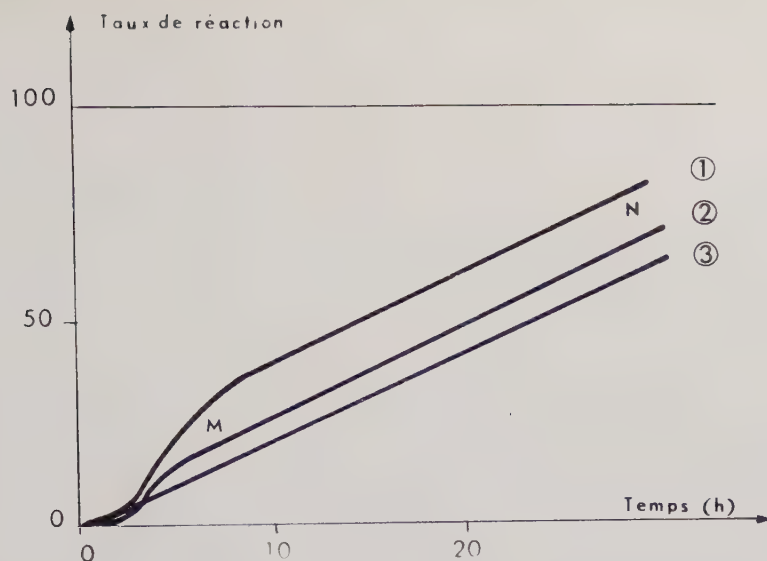


Figure - 23 A Taux de réaction en fonction du temps à 130°C.
 Courbe ① : solide initial désorbé sous vide à 130°C pendant 24 h.
 Courbe ② : solide initial désorbé sous vide à 130°C pendant 1 h.
 Courbe ③ : solide ayant déjà été utilisé.

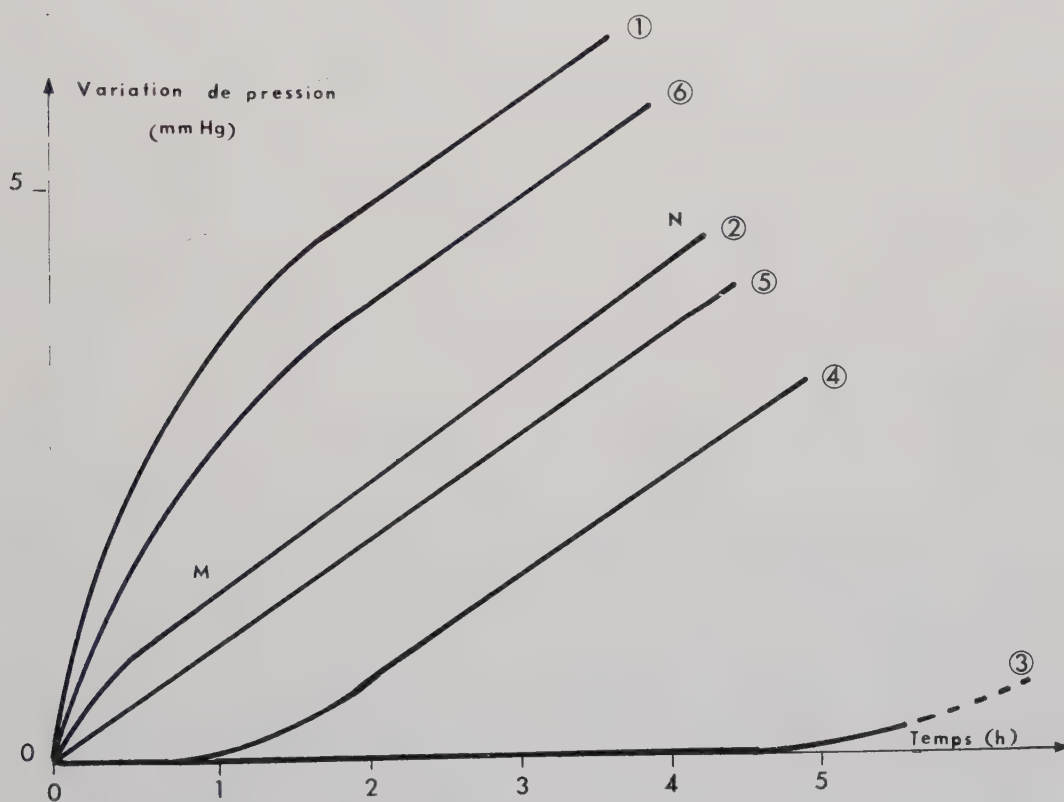


Figure - 23 B : Variation de pression en fonction du temps à 70°C.
 Courbe ① : solide initial désorbé sous vide à 70°C.
 Courbe ② : solide ayant déjà été utilisé.
 Courbe ③ : solide après action de CO à 70°C pendant 24 h.
 Courbe ④ : solide après régénération par O₂ à 80°C pendant 24 h.
 Courbe ⑤ : solide après régénération par O₂ à 100°C pendant 24 h.
 Courbe ⑥ : solide après régénération par O₂ à 140°C pendant 24 h.

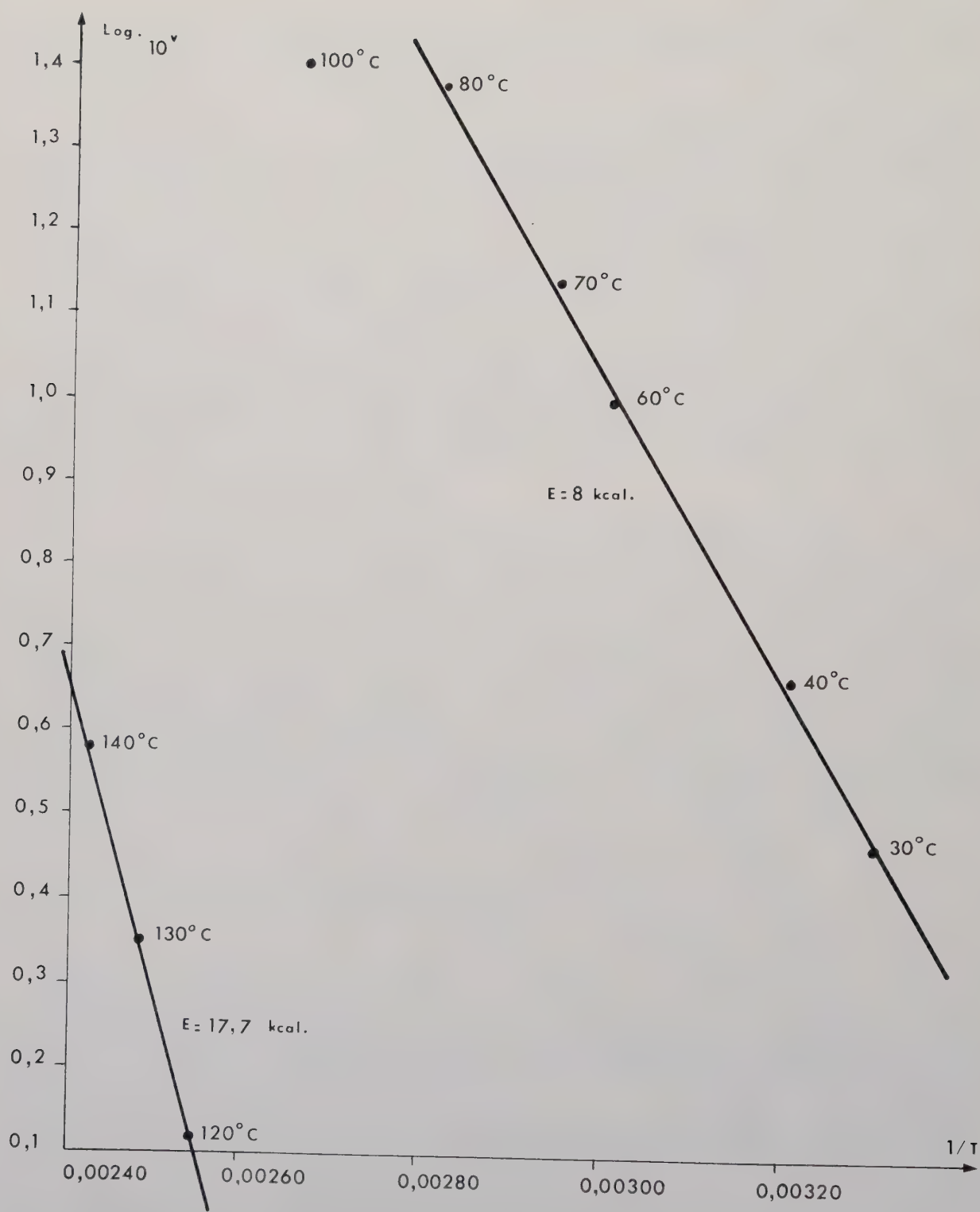


Figure - 24 . Détermination de l'énergie d'activation de la réaction.
 v : vitesse de la diminution de pression.
 T : température absolue.

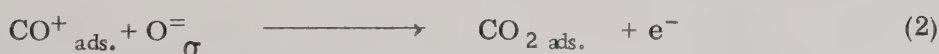
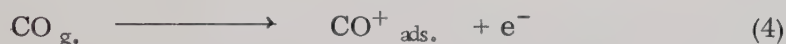
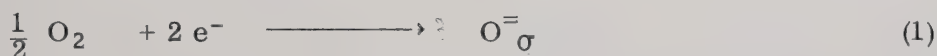
2) Energie d'activation

Pour déterminer l'énergie d'activation, nous avons effectué la réaction à différentes températures avec un même mélange réactionnel à volumes égaux de CO et de O₂, sur des échantillons de bioxyde désorbés dans des conditions comparables.

L'application de la relation d'Arrhénius, par l'intermédiaire de sa transformée linéaire (figure 24), aux pentes des droites MN qui représentent les vitesses de réaction, permet de distinguer deux énergies d'activation selon le domaine de température. En dessous de 100° C, l'énergie d'activation est égale à 8 kcal/mole. Au dessus, elle est nettement plus élevée, voisine de 18 kcal/mole. On peut remarquer que la vitesse d'oxydation observée à 100° C a une valeur intermédiaire par rapport aux valeurs prévues par l'extrapolation des droites correspondant aux deux énergies d'activation (figure 24).

Les deux valeurs obtenues de l'énergie d'activation se rapportent à deux processus réactionnels distincts. Ainsi se trouve confirmée une des principales prévisions de l'étude de l'adsorption des réactifs. De plus, le seuil thermique de mobilité de l'oxygène du réseau (100° C) se révèle bien comme la température de transition attendue entre le mécanisme à température ambiante, qui s'appuie sur la formation d'un complexe carbonaté superficiel, et celui par combinaison directe entre l'oxygène et l'oxyde de carbone chimisorbés au dessus de 100° C.

Considérons le mécanisme de la réaction au-dessus de 100° C, que l'on peut décomposer en trois temps :



L'interprétation de l'action réductrice de CO, abordée dans le chapitre III, nous a conduit à admettre que la chimisorption de CO précédait la réduction du solide. Par ailleurs, la diminution très rapide de résistance, qui apparaît lors de la chimisorption d'oxygène au cours de l'étape II de la séquence CO - O₂ - CO, révèle la grande vitesse de la réoxydation superficielle de la masse de contact. Il semble donc que l'étape déterminante du mécanisme précédent soit la réaction (2) :



On peut invoquer également une autre raison pour choisir cette étape comme étape lente. Si la vitesse de réaction était limitée par la chimisorption de O₂, ou celle de CO (réaction (1) ou (4), on obtiendrait une valeur unique de l'énergie d'activation, puisque ces adsorptions interviennent aussi dans le mécanisme à basse température. Par ailleurs, en dessous de 100° C, si la réaction (2) participait au processus réactionnel ; l'énergie d'activation devrait être au moins égale à 19 kcal.

Par conséquent, comme nous l'avons déjà montré au cours de l'étude de la séquence $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{CO}$ (chapitre IV), la réaction (2) est à rejeter en dessous de 100°C .

3) Etude de la vitesse de réaction en fonction de la composition du mélange gazeux initial

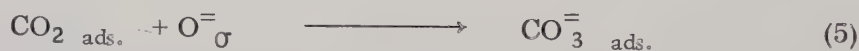
Comme un changement de mécanisme réactionnel se produit vers 100°C , nous avons examiné l'influence de la composition du mélange gazeux, à 70°C d'une part, et à 130°C de l'autre.

- A 70°C

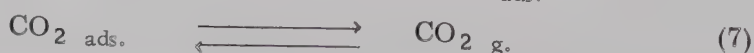
La pente de la droite MN, qui définit la vitesse de réaction, dépend de la composition du mélange gazeux initial (tableau XII, figure 25). Sous une pression de 40 mm Hg, la vitesse est d'abord proportionnelle à la pression partielle de CO, puis devient indépendante de celle-ci à partir de 35 mm Hg. La vitesse est toujours indépendante de la pression partielle de l'oxygène.

La vitesse de transformation du mélange stoechiométrique est indépendante de la pression partielle de CO_2 en phase gazeuse, mais elle est quatre fois plus grande que celle obtenue lorsque ce gaz est piégé.

L'influence du complexe CO_3^- sur la réactivité du bioxyde vis-à-vis de CO nous incite à relier l'action accélératrice de CO_2 à la formation du carbonate superficiel. Les réactions (5) et (6) permettent toutes deux la régénération du complexe superficiel CO_3^- :



mais seule la réaction (5), qui fait intervenir une combinaison entre l'oxygène du bioxyde et le gaz carbonique, peut rendre compte de l'accroissement de la vitesse de réaction en présence de CO_2 . Par conséquent, nous adopterons le mécanisme réactionnel suivant :



La vitesse de la réaction demeure constante au cours du temps mais dépend de la pression initiale partielle de CO et de la présence du gaz carbonique. Donc l'étape déterminante de l'oxydation catalytique est certainement une réaction entre

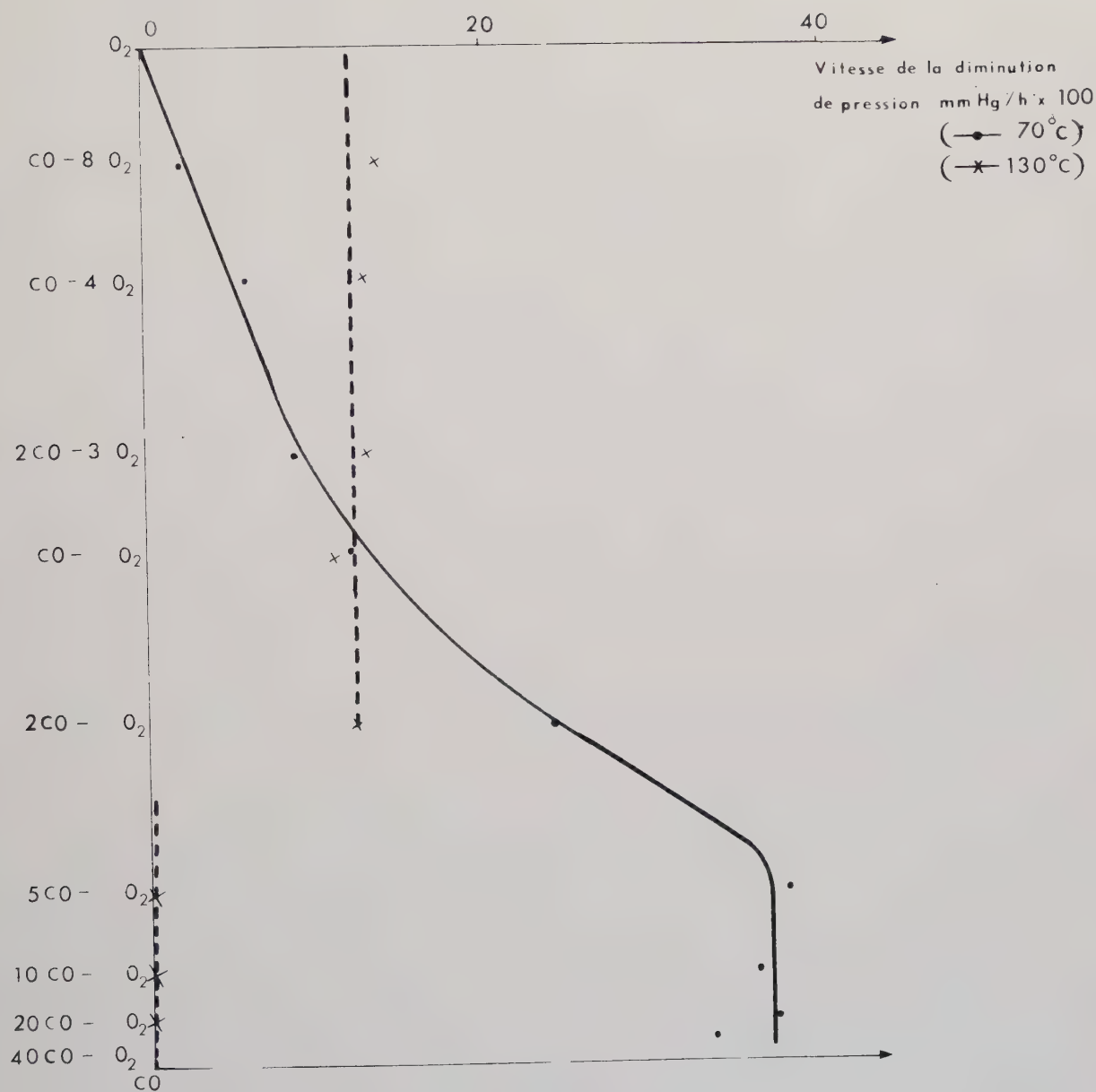


Figure - 25 Influence de la composition du mélange CO - O₂ sur la vitesse de la diminution de pression au cours de la réaction.
Pression initiale 40 mm Hg - CO₂ piégé

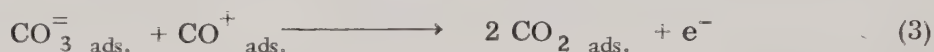
TABLEAU XII

Influence de la composition du mélange initial
sur la vitesse de réaction

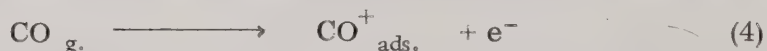
Température (° C)	Composition en volume du mélange réactionnel					Vitesse de la diminu- tion de pression (mmHg/h)
	CO ₂ piégé		CO ₂ non piégé		Pression initiale de CO ₂ (mmHg)	
	O ₂	CO	O ₂	CO		
70	8	1				2,3 10 ⁻²
	4	1				6,0 10 ⁻²
	3	2				8,8 10 ⁻²
	1	1				11,6 10 ⁻²
	1	2				24 10 ⁻²
			1	2	0	88 10 ⁻²
			1	2	12	88 10 ⁻²
			1	2	24	88 10 ⁻²
	1	5				38 10 ⁻²
	1	10				36 10 ⁻²
	1	20				37 10 ⁻²
	1	40				33 10 ⁻²
130	8	1				14 10 ⁻²
	4	1				13 10 ⁻²
	3	2				13 10 ⁻²
	1	1				11 10 ⁻²
	1	2				12 10 ⁻²
			1	2	0	12 10 ⁻²
			1	2	12	11,7 10 ⁻²
	1	5				0
	1	10				0
	1	40				0

complexes superficiels constitués à partir de CO et de CO₂. Dans le mécanisme précédent, seule la réaction (3) répond à cette condition et doit être considérée comme l'étape lente du processus réactionnel.

L'étude de l'adsorption des réactifs a montré que les réactions (1) et (3) ne donnent pas lieu à des équilibres en fonction de la pression des réactifs. La vitesse de l'oxydation catalytique dépend de la concentration superficielle des complexes CO⁼ et CO⁺ intervenant dans l'étape déterminante :

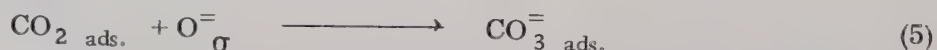


- L'influence de la pression partielle de CO sur la vitesse de la réaction peut être interprétée à partir de la chimisorption de CO selon la réaction (4) :



L'action globale de l'oxyde de carbone sur le bioxyde de manganèse est indépendante de la pression, mais elle n'apporte aucune donnée sur l'équilibre de chimisorption de CO, puisqu'il y a simultanément réduction du solide. Cependant, étant donné qu'il n'est pas possible de désorber de l'oxyde de carbone, la réaction (4) doit être irréversible. La variation observée de la vitesse de la réaction catalytique en fonction de la pression initiale de CO implique que la concentration superficielle en complexe actif CO⁺_{ads.} constante pendant la réaction, soit déterminée par la pression initiale partielle de CO. L'ordre global de la réaction catalytique, nul au cours du temps, confirmerait cette hypothèse. La saturation de la surface en complexe CO⁺_{ads.} est atteinte pour une pression initiale de CO voisine de 35 mm Hg qui doit être indépendante de la pression initiale totale du mélange gazeux.

- On peut rendre compte de l'action catalytique de CO₂ d'après la réaction (5) de formation du complexe carbonaté :



Les faibles variations de masse et de conductivité observées au cours de la deuxième étape de la séquence O₂ - CO₂ - CO ne nous ont pas permis de préciser si cette réaction était équilibrée. L'action accélératrice de CO₂ semblerait le prouver. En effet, lorsque le gaz carbonique est piégé, l'équilibre d'adsorption (7) : CO₂ g. $\longrightarrow$ CO₂ ads. est totalement déplacé de la droite vers la gauche. La fraction de CO₂ adsorbé pouvant se combiner avec les ions oxygène est trop faible pour que la surface soit saturée en CO₃⁼_{ads.}. Cette entrave cesse quand le gaz carbonique reste en phase gazeuse. Le nombre d'individualités CO₃⁼ créées devient rapidement maximum. L'oxydation se déroule aussi vite que possible, quelle que soit la pression partielle initiale de CO₂. Si, à nouveau, l'on piège le gaz carbonique, l'action accélératrice cesse, car les équilibres (7) et (5) sont déplacés vers la gauche.

Dans de nombreuses études de l'oxydation catalytique de CO sur divers oxydes métalliques (1, 2, 3), on a mentionné l'influence d'un complexe de type CO_3 . Mais, dans tous les cas, la décomposition de ce complexe par CO était une réaction équilibrée et par conséquent le gaz carbonique avait une action inhibitrice. L'ordre global de la réaction catalytique n'était pas nul.

L'action accélératrice de CO_2 , que nous observons, est due aux deux circonstances favorables suivantes :

- La combinaison de l'oxygène chimisorbé est plus aisée avec le gaz carbonique qu'avec l'oxyde de carbone ;
- le complexe carbonaté qui se forme ainsi est totalement détruit par l'oxyde de carbone adsorbé.

- A 130° C

La réaction catalytique n'a pas lieu lorsque le CO est en excès dans le mélange réactionnel. L'étude de l'influence de la composition de la phase gazeuse initiale sur la vitesse de la réaction se limite donc au cas de mélanges riches en oxygène. Les résultats expérimentaux (figure 25, tableau XII) montrent que la vitesse est indépendante de la pression partielle initiale de CO.

Quand le gaz carbonique demeure présent en phase gazeuse, l'ordre global au cours du temps reste nul. Pour un même volume de CO oxydé, la variation de pression est trois fois plus faible si le gaz carbonique se dégage au lieu d'être piégé. En tenant compte de ce fait, on constate que la présence de CO_2 ne modifie pas la vitesse de combinaison de l'oxygène avec l'oxyde de carbone (tableau XII). Ce résultat confirme que le carbonate superficiel n'intervient pas dans le mécanisme de l'oxydation catalytique de CO au-dessus de 100° C.

III - Désactivation et régénération de la masse de contact

Dès les premières recherches (66), on a attribué l'abaissement progressif de l'activité de la masse de contact à une réduction partielle du bioxyde de manganèse au cours de l'oxydation catalytique de CO. Plus récemment, BRUNS et CHOUMOVSKA (67) ont fait intervenir des centres superficiels d'activité différente $\neq$ MnO et MnO. Les centres actifs $\neq$ MnO existeraient sur les bioxydes fraîchement préparés et possèderaient une activité intermittente et décroissante, responsable de l'affaiblissement progressif des aptitudes catalytiques du solide. La réaction catalytique ou l'adsorption de CO détruirait ces centres. Au contraire un chauffage dans l'oxygène les régènerait. Lorsque les centres $\neq$ MnO ont disparu, le solide présenterait une activité constante grâce aux sites MnO dont l'action catalytique s'effectuerait par traitement entre formes réduite et oxydée.

La diminution, jusqu'à un état stable, de l'activité catalytique du bioxyde de manganèse γ concorde bien avec les conceptions de BRUNS et CHOUMOVSKA. II

nous a donc paru intéressant d'examiner s'il était possible de régénérer les sites $\neq$ MnO de grande activité par un traitement du solide en présence d'oxygène.

1) Cas d'une masse de contact utilisée à 130° C

Lorsque le solide catalytique est traité sous vide ou mis en présence de CO à 130° C, sa surface est appauvrie en oxygène et il perd toute activité catalytique.

Si le mélange réactionnel a un excès d'oxygène, la masse de contact se réoxyde lentement et recouvre progressivement ses facultés catalytiques. Cette évolution de la surface du solide se manifeste par le régime transitoire à vitesse variable qui constitue la première phase de la réaction d'oxydation. L'effet est évidemment d'autant plus prononcé que la durée du traitement sous vide est plus longue (courbes 1, 2 et 3, figure 23 A).

Si le mélange réactionnel a un excès d'oxyde de carbone, la surface du solide ne se réoxyde pas et la réaction catalytique ne se produit pas. On peut alors rendre une certaine activité au bioxyde par un traitement thermique en présence d'oxygène.

Au-dessus de 100° C, on constate que la perte d'activité du solide, qui résulte de l'élimination d'une fraction de l'oxygène superficiel, soit par traitement sous vide, soit par action de CO, concerne les deux types de sites $\neq$ MnO et MnO considérés par BRUNS et CHOUMOVSKA. L'influence des sites $\neq$ MnO de grande activité semble d'ailleurs très réduite à ces températures.

2) Cas d'une masse de contact utilisée à 70° C

Nous avons d'abord remarqué que la désactivation par CO s'observe en dessous de 100° C, et nous avons alors effectué une succession d'oxydations catalytiques d'un mélange donné (1 CO-4 O₂) à 70° C avec un même échantillon de bioxyde, régénéré, après chaque essai, en présence d'oxygène, à des températures croissantes. Nous avons obtenu les courbes représentées sur la figure 23 B.

La régénération du bioxyde réduit par CO à 70° C est possible grâce à un mélange réactionnel à excès d'oxygène, mais elle est très lente (courbe 3). Il est préférable de traiter le bioxyde désactivé par l'oxygène pur. En ce cas, le solide reprend une activité catalytique d'autant plus grande que la température de régénération est plus élevée (courbes 4, 5 et 6).

Par ailleurs, on voit que la vitesse de la réaction correspondant à l'activité catalytique vraie demeure indépendante de la température de régénération, puisque les pentes des différentes droites sont égales.

Ces observations illustrent remarquablement les conceptions de BRUNS et CHOUMOVSKA sur l'existence de deux types de sites à la surface du bioxyde de manganèse et sur les conditions de désactivation et de régénération des centres de grande activité $\neq$ MnO. Toutefois l'influence des sites $\neq$ MnO ne doit être reliée à aucun des deux mécanismes que nous proposons. En effet, chacun de ces mécanismes

est défini pour un solide dans un état d'activité stable.

IV - Conclusions

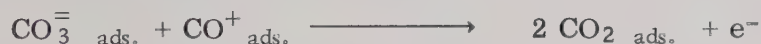
L'étude cinétique de la réaction d'oxydation de CO, effectuée sur une masse de contact d'activité stable, confirme les conclusions essentielles de celle de l'adsorption des réactifs.

La réaction catalytique procède par oxydations et réductions successives de la surface du bioxyde mais le mécanisme réactionnel est différent selon qu'on opère au-dessus ou en dessous de 100° C, seuil thermique de mobilité de l'oxygène du bioxyde.

- Au-dessus de 100° C, l'énergie d'activation est voisine de 18 kcal. L'oxydation catalytique repose sur la combinaison entre l'oxygène et l'oxyde de carbone chimisorbés :



- En dessous de 100° C, l'énergie d'activation n'est que de 8 kcal. L'oxygène ne se combine plus avec l'oxyde de carbone. Il réagit avec le gaz carbonique adsorbé pour former un complexe superficiel de type carbonate. L'étape lente du mécanisme serait la réaction de ce complexe avec l'oxyde de carbone chimisorbé :



La concentration superficielle de CO^+ , constante au cours de la réaction, dépend de la pression partielle initiale de CO. La formation du complexe CO^-_3 est favorisée par la présence de CO_2 et par suite on observe un accroissement de la vitesse de la réaction lorsque l'on cesse de piéger le gaz carbonique.

Une analyse approfondie de la cinétique de l'oxydation catalytique devrait comporter l'examen des points suivants :

- vitesse de la réaction pour des pressions de CO_2 comprises entre 10^{-2} et 1 mm Hg. ,
- influence de la composition du mélange CO - O_2 à différentes pressions totales et en présence de CO_2 ,
- mécanisme de fonctionnement et nature des centres de grande activité $\neq \text{MnO}$.

De tels développements sortent du cadre de notre travail, essentiellement orienté vers la connaissance du mécanisme de l'oxydation de CO sur MnO_2 , car nous n'avons envisagé l'étude cinétique de cette réaction que pour confirmer et préciser les mécanismes réactionnels déduits de l'analyse de l'adsorption des réactifs.

CONCLUSIONS GENERALES

Ce mémoire rend compte de l'étude du mécanisme de l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone au contact du bioxyde de manganèse.

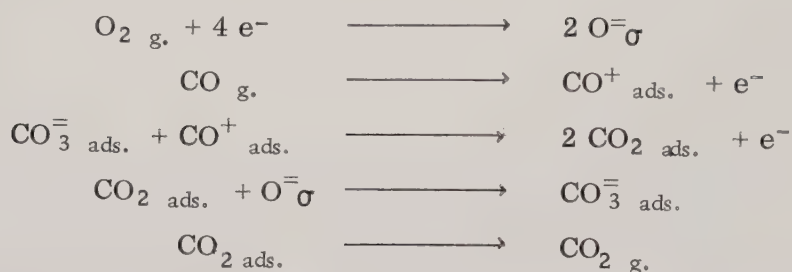
Le bioxyde de manganèse utilisé est une forme γ se présentant dans un état très divisé et stable jusqu'à 220° C. Cette variété déficitaire en oxygène (formule $\text{MnO}_{1,82}$) est semi-conductrice de type n. Ses propriétés essentielles sont dues à la mobilité de l'oxygène du réseau, qui se manifeste dès 100° C, et à l'existence d'un carbonate superficiel formé, à température ambiante, par chimisorption du gaz carbonique sur les ions oxygène de la surface lors de la préparation du catalyseur.

L'analyse de l'adsorption des réactifs de l'oxydation de CO nous a révélé la grande réactivité chimique de la masse de contact. D'une façon générale, toute adsorption de gaz s'accompagne d'un changement de valence du manganèse. Toute chimisorption tend à devenir une réaction chimique entre la surface du solide et le gaz. Cette réaction affecte l'énergie d'activation de conduction du solide. Par suite, les variations de la semi-conductivité n'ont pu être reliées uniquement aux échanges électroniques dus à la chimisorption des réactifs. A température ambiante, l'attaque chimique, limitée à la surface du bioxyde, est conditionnée par la présence du carbonate superficiel, instable au-dessus de 100° C. Par contre, dès qu'intervient la mobilité de l'oxygène du réseau, elle concerne l'ensemble du solide. Ainsi une transition nette dans le comportement du bioxyde vis-à-vis de CO apparaît vers 100° C, seuil thermique de mobilité de l'oxygène du réseau, et coïncide avec un changement de mécanisme de la réaction catalytique.

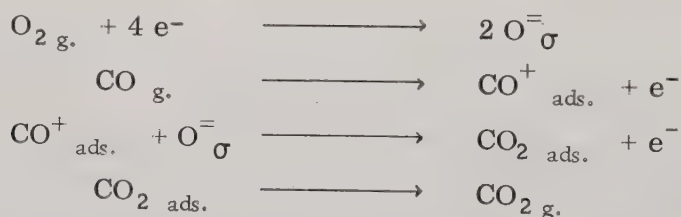
Nous avons confirmé, par l'étude cinétique de la réaction catalytique, les deux mécanismes réactionnels déduits de l'analyse de l'adsorption des réactifs gazeux. Nous avons montré que la réaction s'effectue toujours entre individualités adsorbées.

En dessous de 100° C, le mécanisme de l'oxydation de l'oxyde de carbone fait appel à la décomposition totale, par l'oxyde de carbone chimisorbé, du complexe carbonaté superficiel CO_3^- . Il semble confirmé par le fait que le gaz carbonique, favorisant la formation du complexe CO_3^- , accroît la vitesse de la réaction. A notre connaissance un tel effet accélérateur du gaz carbonique n'a jamais été signalé dans

l'étude de l'oxydation catalytique de CO.



Au-dessus de 100° C, le mécanisme procède par oxydation et réduction directes de la surface du solide.



Les deux mécanismes considérés impliquent l'oxydation et la réduction successives de la surface du solide. Même à basse température, où nous envisageons une chimisorption de CO sous forme de CO^+ et la formation d'un complexe de type $\text{CO}_3^{\equiv}$, nous devons admettre que l'oxygène du bioxyde participe à la réaction catalytique.

Nous pensons que ces résultats pourraient avoir utilement pour prolongements :

- d'une part, l'étude de la même catalyse par des oxydes métalliques dont l'oxygène est labile à basse température, Cu_2O notamment ;
- d'autre part, l'examen de l'activité catalytique des divers oxydes de manganèse qui peuvent se former dans les conditions de la catalyse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- M. KATZ - Adv. in Catalysis 1953, V, 177.
 J.K. DIXON et J.E. LONGFIELD - Catalysis 1960, VII, 303.
 W.E. GARNER, T.J. GRAY et F.S. STONE - Discuss. Faraday Soc. 1950, 8, 246.
 W.E. GARNER, F.S. STONE et P.F. TILLEY - Proc. Roy. Soc. 1952 A 211, 472.
 R.M. DELL et F.S. STONE - Trans. Faraday Soc. 1954, 50, 501.
 F.S. STONE, R. RUDHAM et R.L. GALE - Z. Elektrochem. 1959, 63, 129.
 E.R.S. WINTER - J. Chem. Soc. 1955, 2726.
 S.J. TEICHNER, R.P. MARCELLINI et P. RUE - Adv. in Catalysis 1957, 9, 458.
 J.L. RIVAIL - Thèse - Nancy 1964.
- 2- K. KLIER et M. JIRATOVA - Proceedings of the third international Congress of Catalysis. Amsterdam 1964, 1, 47.
- 3- K. KLIER et M. JIRATOVA - Communication personnelle.
- 4- J.E. GERMAIN - Catalyse hétérogène. Dunod. Paris.
- 5- O. GLEMSER, G. GATTOW et H. MEISIEK - Z. anorg. allg. Chem. 1961, 309, 1.
 O. GLEMSER et G. GATTOW - Z. anorg. allg. Chem. 1961, 309, 20.
 O. GLEMSER et G. GATTOW - Z. anorg. allg. Chem. 1961, 309, 122.
- 6- A. PONTGRATZ et G.M. SCHWAB - Handbuch des Katalyse. Wien 1953, VII, 85.
- 7- K. HAUFFE - Reaktionen im und am festen Stoffen. Wien 1955.
- 8- F. WEINSTEIN et G. TOURONSKY - Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R 1950, 72, 297.
- 9- S. KARPATCHEV et A. ROSEN - Zh. fiz. Khim. 1953, 27, 146.
- 10- S. BRUNAUER, P.H. EMMET et E. TELLER - J. amer. chem. Soc. 1938, 60, 309.
- 11- PIERCE - J. phys. Chem. 1953, 57, 149.
- 12- B. IMELIK et J. FRANCOIS-ROSSETTI - Bull. Soc. Chim. 1957, 24, 153.
- 13- C.D. HALSEY - J. phys. Chem. 1948, 16, 931.
- 14- G. GATTOW et H. WENDLANT - Z. anorg. allg. Chem. 1960, 47, 59.
 G. GATTOW - Batterien 1961, 15, 163.
- 15- M.J. KATZ, R.C. CLARKE et W.F. NYE - Anal. chem. 1956, 28, 507.
 D.A. PANTONY et A. SIDDIQI - Talanta 1962, 9, 811.
- 16- I.E. PUDDINGTON - Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. 1944, 16, 592.
- 17- J. VERON - Thèse. Lyon 1963.

- 18-P.R. CHAPMANN, R.H. GRIFFITH et J.D.F. MARSH - Proc. Roy. Soc. 1959, A 224, 419.
- 19-B.M. ARGHIROPOULOS - Thèse. Lyon 1962.
- 20-P. RUE - Thèse. Lyon.
- 21-P. DUBOIS - Ann. Chim. 1936, 5, 431.
- 22-W.F. COLE, A.D. WADSLEY et A. WALKEY - Trans. Elektrochem. Soc. 1947, 92, 133.
- 23-O. GLEMSER et G. GATTOW - Naturwissenschaften 1960, 47, 59.
- 24-O. GLEMSER - Ber. 1939, B 72, 1879.
- 25-W. FEITKNECHT et W. MARTI - Helv. chim. Acta 1945, 28, 129.
- 26-G. BUTLER et H.R. THIRSK - Acta crystallogr. 1952, 5, 288.
- 27-J. BRENET et A. GRUND - C.R. Acad. Sci. 1956, 242, 2343.
- 28-S. NINAGI et H. MIYAKE - J. electrochem. Soc. Japan 1959, E 88, 27.
- 29-J. BRENET - C.R. Acad. Sci. 1958, 247, 783.
- 30-A.M. BYSTRÖM - Acta chem. scand. 1949, 3, 163.
- 31-P.H. DELANO - Ind. Engng. Chem. 1950, 42, 523.
- 32-P.M. de WOLF - Acta crystallogr. 1959, 12, 34.
- 33-E. GOLOVATO et H.F. MacMURDIE - J. Res. nation. Bur. Stand. 1948, 41, 589.
- 34-W. FEITKNECHT et W. MARTI - Helv. chim. Acta 1958, 28, 129.
- 35-W. FEITKNECHT, P. BRUNNER et H. R. OSTWALD - Z. anorg. allg. Chem. 1952, 316, 154.
- 36-H. BODE, A. SCHMIER et D. BUNDT - Z. Elektrochem. 1962, 66, 586.
- G. COEFFIER et J. BRENET - Bull. Soc. chim. 1964, 2835.
- 37-J.P. BRENET, J.P. GABANO et M. SEIGNEURIN - XVI^e Congrès international de Chimie pure et appliquée 1957, 69.
- C. DUPUY - Diplôme d'Etudes Supérieures. Strasbourg 1960.
- 38-G. GATTOW et O. GLEMSER - Naturwissenschaften 1960, 3, 123.
- 39-E. Kh. ENIKEEV - Poverkhn. Svoistva Poluprov Akad. Nauk. S.S.S.R. Inst. Elektrokhim. 1962, 55.
- 40-T.E. MOORE, M. ELLIS et P.W. SELWOOD - J. amer. chem. Soc. 1950, 72, 856.
- 41-E. RODE - Composés oxygénés du manganèse. Ed. de l'Acad. des Sci. de l'U.R.S.S. 1952.
- 42-J.F. LAURENT, J.P. GABANO et coll. - Communication personnelle.
- 43-O. HAHN et O. MULLER - Z. Elektrochem. 1923, 29, 189.
- 44-P. FOUILLOUX - Thèse. Lyon 1963.
- 45-P. BUSSIERE - Communication personnelle.
- 46-P. BROUILLET, A. GRUND et F. JOLAS - C.R. Acad. Sci. 1963, 257, 3166.
- 47-E.I. MILEEVA et N.I. MOKEEV - Zh. fiz. Khim. 1941, 15, 686.

- J. BRENET et R. DECLERCK - 3^{ème} Réunion sur la Réactivité des solides, Madrid 1957, IV, 7.
- J.N. DAS - Z. Phys. 1958, 151, 345.
- J.P. CHEVILLOT - Thèse. Strasbourg 1964.
- 48-G. BUTLER et H.R. THIRSK - J. electrochem. Soc. 1957, 100, 297.
- 49-P.H. KASAI - J. phys. Chem. 1962, 66, 674.
- G. BORESKOV et P. KASATKINA - Zh. fiz. Khim. 1955, 29, 3.
- 50-A.M. MURAT et C. EYRAUD - C.R. Acad. Sci. 1962, 254, 3084.
- E. TKATCHENKO, A. NEUMANN, V. VLASSOV et V. STREKALOVSKY - Physique et traitement de métaux 1963, 16, 193.
- 51-L. KASATKINA et G. ANTOCHINE - Kinetika i Kataliz 1963, 4, 252.
- 52-A. DZISSIAK, G. BORESKOV et L. KASATKINA - Kinetika i Kataliz 1962, 3, 81.
- 53-Y. ZELDOVITCH - Acta fiz. Khim. S.S.S.R. 1934, 1, 449.
- 54-F. CHARACHORIN et S. ELOVITCH - Acta fiz. Khim. S.S.S.R. 1936, 5, 326.
- 55-S.Y. ELOVITCH et L. Y. MARGOLIS - Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. ser. fiz. 1957, 21, 206.
- 56-S. ELOVITCH et L. MARGOLIS - International Congress on Surface Activity. London 1957, 2, 252.
- 57-N. SHURMOVSKAJA, B. BRUNS et Z. MELNIKOVA - Zh. fiz. Khim. 1951, 25, 1306.
- 58-H.A. TAYLOR et N. THON - J. amer. Soc. 1952, 74, 4169.
- 59-V. LYASHENKO et I. STEPKO - Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. ser. fiz. 1957, 21, 201.
- 60-J. BANDROWSKY, C.R. BICKLING, K.H. YOUNG et O.A. HONGEN - Chem. Engng. Sci. 1962, 17, 379.
- Y.N. TREHAIR - Z. Anorg. allg. Chem. 1962, 318, 108.
- 61-M.M. PAVLYUCHENKO - Zh. fiz. Khim. 1949, 23, 800.
- 62-B.V. EROFEEV - Inst. chim. phys. Acad. Sci. B.S.S.R. 1959, 7, 13.
- 63-G.V. SAKOVITCH et B.V. BOLDYREV - Zh. fiz. Khim. 1958, 32, 298.
- 64-S.Z. ROGINSKY - Adsorption et Catalyse sur des surfaces hétérogènes. Ed. Acad. Sci. U.R.S.S. 1948, 339.
- 65-G.I. TCHOU FAROV, B. D. DVERBOUCH, E. P. TATIEVSKA et V.K. ANTONOV - Zh. fiz. Khim. 1952, 26, 834.
- 66-R.N. PEASE et H.S. TAYLOR - J. amer. chem. Soc. 1922, 44, 1637.
- K.A. JONES et H.S. TAYLOR - J. phys. Chem. 1923, 27, 623.
- A.T. LARSON et F.E. SMITH - J. amer. chem. Soc. 1925, 47, 346.
- G. BORESKOV et T. SOKOLOVA - Zh. fiz. Khim. 1944, 18, 87.
- 67-B. BRUNS et N. CHOUMOVSKA - Zh. fiz. Khim. 1958, 32, 2137.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

INTRODUCTION DE LA THEORIE DES GROUPES DANS LES PROBLEMES DE STRUCTURE DE LA MATIERE

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BRACONNIER

Vu :
Les Membres du Jury,
M. PRETTRE
A. LAFORGUE
B. IMELIK
M. V. MATHIEU

Vu et accordé
le permis d'imprimer :
Lyon, le 21 Avril 1965
Le Recteur,
Président du Conseil
de l'Université,
P. LOUIS

